Über die Bildung harter Übergangsschichten an Legierungen auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Cu-Zn und Ag-Cu nach dem Überziehen mit flüssigem Zinn

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Mallikarachchige Hector Cornelius Wijetunge

aus Colombo / Ceylon

Saarbrücken 1968

Über die Bildung harter Übergangsschichten an Legierungen auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Cu-Zn und Ag-Cu nach dem Überziehen mit flüssigem Zinn

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Mallikarachchige Hector Cornelius Wijetunge

aus Colombo / Ceylon

Saarbrücken 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1968

Der Dekan: Professor Dr. H.-D. Dietze

Berichterstatter: Professor Dr.-Ing. J. Colbus
Professor Dr.phil.habil.N.G.Schmahl

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J.Colbus

zu seinem 70.Geburtstag

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542722_0001

Die vorliegende Arbeit wurde an der Forschungsstelle für Löttechnik an der Universität des Saarlandes durchgeführt. Herrn Professor Dr.-Ing. J. Colbus bin ich für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und seine jederzeit freundliche Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Dem Direktor des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Professor Dr. phil. N. G. Schmahl danke ich herzlich für seine wohlwollende Unterstützung und sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Für die Förderung der Untersuchungen danke ich bestens der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsverbände.

Den Herrn Dr. W. Mahler und Dr.-Ing. K. F. Zimmermann von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt danke ich bestens für ihre Bemühungen um die gesonderte Herstellung der Silber-Kupfer-Legierungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Die Röchling'schen Eisen- und Stahlwerke/ Völklingen stellten freundlicherweise den Elektronenstrahl-Mikroanalysator sowie das Fernsehmikroskop zur Verfügung. Dem Direktor der Versuchs- und Forschungsabteilung dieser Firma, Herrn Privatdozenten Dr. W. Peter, sowie dem Leiter der physikalishen Abteilung der Versuchsanstalt, Herrn Dr. E. Kohlhaas bin ich für das großzüge Entgegenkommen zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Ing F. Scheiding sowie den Herren A. Fischer und J. Betzold danke ich bestens für die wertvolle Mithilfe bei der Durchführung der Messungen.

Herrn Privatdozenten Dr. H. Ruppersberg vom Institut für Metallphysik und Metallkunde sowie den Herren Dr. D. Hennings und Dipl.-Chem. W. Schneider vom Institut für Physikalische Chemie danke ich für ihre stets hilfsbereite Unterstützung bei den röntgenographischen Feinstrukturuntersuchungen. Herrn Dipl.-Ing. E. Zissis von der Forschungsstelle für Löttechnik gilt mein Dank für die wertvolle Hilfe bei den chemischen Untersuchungen.

Die Firma ARBED in Burbach war bei mikrophotographischen Arbeiten sehr behilflich. Dem Leiter der Qualitätsstelle Metallographie dieser Firma, Herrn Dipl.-Ing. W. Blank, sowie Herrn N. Scheidt bin ich ebenfalls für ihre wertvolle Mithilfe sehr dankbar.

Während ich Frau H. Akef für die Reproduktionsarbeiten zur verkleinerten Wiedergabe der Abbildungen in dieser Arbeit aufrichtig danke, möchte ich meiner Frau für die tatkräftige Mithilfe bei den zeichnerischen Arbeiten gleichfalls danken.

Frau M. Peter gebührt mein bester Dank für die exakte und saubere Ausführung des Maschinenschreibens dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Forschungsstelle für Löttechnik sowie des Instituts für Physikalische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein aufrichtiger Dank.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
0.	Einleitung und Problemstellung	2
1.	Das Problem der Legierungsbrüchigkeit	3
1.1	Erscheinungen und Auftreten der Legierungsbrüchigkeit	3
1.2	Bedingungen für das Auftreten der Legierungsbrüchigkeit	4
1.3	Legierungsbrüchigkeit im Fall der Stähle	7
1.4	Legierungsbrüchigkeit im Fall der NE-Metalle	14
1.5	Zusammenfassung	19
2.	Grundsätzliches zum Löten	21
2.1	Aufbau der Silberlote	23
3.	Der Zinnüberzug	28
4.	Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten mit flüssigem Zinn	29
4.1	Versuchsmaterial und Probenherstellung	29
4.2	Versuchsdurchführung	30
4.3	Versuchsergebnisse	32
5.	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote und Silber-Kupfer-Legierungen	38
5.1	Versuchsmaterial und Probenherstellung	40
5.2	Versuchsdurchführung	44
5.3	Versuchsergebnisse	49
6.	Elektronenstrahl-Mikroanalyse der zinnüberzogenen Lötverbindungen und der diffusionsgeglühten Silberlote und Silber-Kupfer-Legierungen mit Zinnüberzug	63
6.1	Methodik der Elektronenstrahl-Mikroanalyse	65
6.2	Probenvorbereitung	69
6.3	Versuchsdurchführung	70
6.4	Versuchsergebnisse	73
7.	Aufbau der harten Übergangsphasen	79
7.1	Herstellung der harten Übergangsphasen nach den Ergebnissen der Mikroanalyse	86
7.2	Ausgangsmaterial und Herstellungsgang	89
7.3	Gefügeuntersuchung	90
7.4	Strukturuntersuchung	94
8.	Besprechung der Versuchsergebnisse	98
9.	Zusammenfassung	116
10.	Literaturverzeichnis	119
11.	Bildtafeln	125
	Lebenslauf	162

0. Einleitung und Problemstellung

Eines der ältesten Verfahren Metalle mit einem korrosionssicheren Überzug zu versehen, ist das Tauchen in ein geschmolzenes Metall. Da die Metalle im geschmolzenen Zustand sehr reaktionsfähig sind, ist die Möglichkeit, mit dem Grundmetall eine Legierung zu bilden sehr groß. Sie ist oft so groß, daß Maßnahmen getroffen werden müssen, um eine übermäßige Bildung einer Legierungsschicht zwischen dem Grundmetall und dem Überzugmetall zu verhindern. Die Legierungsschicht ist an sich als Haftgrund erwünscht.Manche Metallkombinationen aber ergeben Legierungen, die sehr hart und spröde sind, so daß die Überzüge beim Vorhandensein geringer äußerer Spannungen sehr leicht rissig werden, wobei der Zweck des Überzugs verlorengeht. Da die Reaktionsgeschwindigkeit des geschmolzenen Metalls mit dem Unterlagenmetall, mit der Temperatur zunimmt, kommen für die üblichen Tauchverfahren nur Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt in Betracht. Das sind vor allem Zink und Zinn [1].

Beim Tauchverzinnen von Lötverbindungen hergestellt mit dem 4-Stoff-Silberlot der Gattung LAg30Cd wurden mitunter Brüche beobachtet, die sich nach dem Tauchen einstellten. Einleitende Untersuchungen bei den Schadensfällen von J. Colbus [2] bestätigten das Vorhandensein einer übermäßig breiten und sehr harten Übergangsschicht an der Grenze Zinnüberzug zum Lot. Es erschien damzufolge lohnend, die zur Legierungsbrüchigkeit führende Bildung harter Übergangsschichten an

Legierungen auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Cu-Zn und Ag-Cu nach dem Überziehen mit flüssigem Zinn, näher zu untersuchen.

Das Rissigwerden von festen Werkstoffen unter dem Einfluß flüssiger Metalle ist in der Literatur unter verschiedenen Bezeichnungen erwähnt. Bei der folgenden Literaturauswertung wird stets der Begriff "Legierungsbrüchigkeit" verwendet, auch wenn die zitierten Verfasser von Lotrissigkeit, Lötbrüchigkeit, Legierungsbrüchigkeit oder Rotbrüchigkeit durch Metalle sprechen. Es handelt sich in allen Fällen um die festigkeitsmäßige Schwächung von festen Werkstoffen infolge Rissigwerden unter dem Einfluß flüssiger Metalle.

1. Das Problem der Legierungsbrüchigkeit

1.1 Erscheinung und Auftreten der Legierungsbrüchigkeit

Die als Legierungsbrüchigkeit, im Zusammenhang mit Lötvorgängen als Lötrissigkeit bezeichnete Erscheinung, ist ein komplexes metallkundliches Problem, das in der Industrie zu zahlreichen Schadensfällen führt. Die bisher zu diesem Problem vorliegenden Untersuchungsergebnisse sind wenig erschöpfend und die Kenntnis über die Ursachen und Gründe, die zur Legierungsbrüchigkeit führen sind noch recht lückenhaft. Allgemein bekannt und anerkannt ist lediglich der äußere Tatbestand der Legierungsbrüchig-

keit, der sich folgendermaßen beschreiben läßt: Der Einfluß von schmelzflüssigen Metallen bzw. Legierungen führt bei gewissen metallischen Werkstoffen zu einer erheblichen Verminderung der mechanischen Eigenschaften im Sinne einer Verschlechterung der Festigkeit und Zähigkeit [3,4]. Man nimmt an, daß Fremdmetalle im flüssigen Zustand unter gewissen Bedingungen, die im einzelnen noch nicht genau bekannt sind, an den Korngrenzen fester Werkstoffe eindringen und damit deren Gefügeaufbau stören.

Schäden infolge Legierungsbrüchigkeit treten nicht nur beim Hart- und Weichlöten von Stahl auf. Sie können auch beim schmelzflüssigen Verschweißen gewisser unterschiedlicher Werkstoffe und beim Schweißen an Stahlteilen mit legierungsbruchverursachenden Metallschichten beobachtet werden [5,6]. Weiterhin kann es zu Legierungsbruchschaden kommen, wenn Nichteisenmetalle mit hocherhitztem Stahl in Berührung kommen. Diese Art der Legierungsbrüchigkeit wird als "Rotbrüchigkeit durch Metalle" bezeichnet [7]. Bei Kupferlegierungen, besonders bei Messing, tritt Legierungsbrüchigkeit beim Weichlöten und beim Benetzen mit Quecksilber auf [8,9]. Schließlich wurde Legierungsbrüchigkeit auch beim Weichlöten von Aluminiumlegierungen beobachtet [10]. Die metallographische Untersuchung von legierungsbruchgeschädigten Werkstoffteilen zeigt stets Risse, die allermeist interkristallin verlaufen.

1.2 Bedingungen für das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit

Die Bedingungen, die für das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit erforderlich sind, lassen sich für die meisten Paarungen, Grundwerkstoff-flüssiges Metall, nur in groben Zügen angeben und sind auch darin teilweise umstritten.

Erdmann-Jesnitzer und Bogner [11] geben summarisch an, daß Legierungsbrüchigkeit auftreten kann, wenn

(a) festes Grundmetall mit flüssigem Lot in Berührung gebracht wird und falls
(b) die Oberfläche des Grundwerkstoffes unter Zugfremd- oder Zugeigenspannungen steht.

Graf [9] beschreibt die Bedingungen für die Legierungsbrüchigkeit folgendermaßen:

(a) Legierungsbruchempfindlichkeit des betreffenden Grundwerkstoffes,
(b) Vorhandensein von Zugspannungen im Werkstoff, die von außen aufgebracht oder als Eigenspannungen wirken können,
(c) Einwirkung eines legierungsbruchverursachenden flüssigen Metalles (saubere Oberfläche und damit Benetzbarkeit des Grundwerkstoffes vorausgesetzt).

Schottky und Mitarbeiter [7] sowie andere [12, 13, 14, 15] geben als Bedingungen für das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit bei Stahl an:

(a) unmittelbare Berührung (Benetzung) des Stahls mit einer wenigstens teilweise flüssigen Legierung.

(b) Vorhandensein einer genügend hohen Zugbeanspruchung in dem mit flüssigem Metall benetzten Stahl. Nach Schmitz [14] ist eine Zugspannung, die im plastischen Gebiet liegen muß, erforderlich.

(c) Bei Lotlegierungen, die in einem Schmelzintervall erstarren, können auch noch zwischen Liquidus und Solidus, d.h. solange noch flüssige Anteile vorhanden sind, Risse entstehen. Sobald jedoch das gesamte schmelzflüssige Metall erstarrt ist, kann eine Legierungsbrüchigkeit nicht mehr auftreten, auch wenn das Werkstück noch erwärmt ist und sich während des Erstarrens Spannungen einstellen.

(d) Die Lotlegierung oder deren Hauptbestandteil muß in Eisen oder Eisen in der Legierung löslich sein.

(e) Es genügen schon ganz dünne Filme flüssigen Metalls, um starke Legierungsbrüchigkeit zu erzeugen [12].

(f) Der Schmelzpunkt des legierungsbruchverursachenden, flüssigen Metalls muß verhältnismäßig hoch liegen [15]. Puschner [13] gibt an, daß interkristallines Eindringen von Lot in den Stahl nur oberhalb der γ-α-Umwandlung erfolgt.

Gewisse der oben genannten Bedingungen, besonders die Punkte (b), (d) und (f) können zumindest in ihrer Verallgemeinerung bestritten werden. So sind mehrere Legierungsbrüchigkeitsschäden an Stahlteilen bekannt, bei denen

keine von außen aufgebrachten Spannungen beim Löten auftraten und bei denen auch kaum mit inneren Spannungen z.B. durch Wärmedehnungen zu rechnen war [16, 17].

Riede [17] führt auf Grund seiner Untersuchungen von Schadensfällen an tauchgelöteten Fahrradrahmen an, daß äußere Spannungen nicht unbedingt für das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit erforderlich sind, sondern:

a) eine erhöhte Temperatur des flüssigen Lotes,
b) Grobkornbildung im Stahl durch starke Kaltverarbeitung und anschließende Rekristallisation beim Löten,
c) während des Arbeitsvorganges auftretende innere Spannungen.

Albert [16], der sogar Legierungsbrüchigkeit an normalisierten und anschließend tauchgelöteten Stahlrohren beobachtete, glaubt, daß schon Wärmespannungen durch zu schnelles Eintauchen in das Lötbad Ursache für Legierungsbrüchigkeit sein können.

1.3 Legierungsbrüchigkeit im Fall der Stähle

Die Einwirkung von flüssigen Weichloten auf Stahlproben untersuchten Austin [18], Schmitz [14] und andere [19, 12, 20, 7]. Besonders aufschlußreich sind die Vergleichsteste von Austin [18].Er belastete Proben verschiedenster Werkstoffe vergleichsweise einmal unter Öl und das andere Mal

unter Weichlot als umgebendem Medium bei jeweils gleicher Temperatur (230° bis 340 °C). Die Proben unter Öl wurden, nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, 10 Minuten lang der Einwirkung des erhitzten Öls ausgesetzt und dann langsam bis zum Bruch belastet. Die Stahlproben unter flüssigem Weichlot (40% Pb, 60% Sn) setzte Austin 15 Minuten lang einer Belastung von 1/3 und 2/3 der Streckgrenze bei der betreffenden Temperatur aus. War der Bruch nach dieser Zeit nicht eingetreten, so wurde die Belastung langsam gesteigert bis die Stücke brachen. Bei Weicheisen (0,2% C) und Reineisen (99,88% Fe) stellte Austin praktisch keine Verminderung der Zugfestigkeit durch Weichloteinfluß fest. In einzelnen Fällen trat sogar eine geringe Erhöhung der Bruchlast auf. Stets war jedoch ein Rückgang an Bruchdehnung zu merken, der bei mittelgekohltem Stahl (0,4% C) über 30% betrug. Einen deutlichen Einfluß infolge Kalt- oder Warmverformung konnte Austin nicht beobachten.

Die hitze- und rostbeständigen Stähle, die unter Zinn geprüft wurden, zeigten mit Ausnahme der stark nickelhaltigen Stähle ebenfalls keinen bemerkenswerten Rückgang an Zugfestigkeit. Nur die wärmebehandelten Cr-Ni-Mo-Stähle, die im eutektischen Pb-Sn-Lot belastet wurden, verloren mit zunehmender Härte und zunehmender Sekundärkorngröße an Festigkeit und vor allem an Dehnungsfähigkeit.

Weitere Untersuchungen an einer größeren Zahl von Stählen unter der Einwirkung von Lötzinn und Zink bei Temperaturen

von 300 und 500°C bzw. 500 und 800 °C führte Schmitz [14] durch. Er belastete die Prüfstäbe ebenso wie Austin auf Zug in der Metallschmelze. Anders dagegen führten Ewijk [19] und Goodrich [20] ihre Versuche durch. Sie überzogen Stahlproben mit Weichlot und bogen sie dann bei Temperaturen oberhalb des Lotschmelzpunktes (250 bis 350 °C).

Ewijk berichtet, daß besonders spannungsbehafteter, hochfester Chrom-Nickel-Stahl durch geschmolzenes Weichlot sowie durch Blei, Zinn, Zink, Cadmium und sogar durch eine bei 60 °C schmelzende Sn-Pb-Bi-Cd-Verbindung versprödet wurde. Bei Kohlenstoffstählen beobachtete er keine Anfälligkeit zur Legierungsbrüchigkeit. Um ein Benetzen des Stahles durch flüssiges Lotmetall zu erreichen, benutzte er, wie Austin, ein Zinnchlorid-Flußmittel. Bei Proben, bei denen kein Flußmittel verwendet wurde, traten keine Legierungsbrüchigkeit auf.

Auf Grund der oben zitierten Arbeiten kann gesagt werden, daß Legierungsbrüchigkeit durch Weichlot bei Stahl erzeugt wird, wenn die Proben unter hohen Zugspannungen mit flüssigem Lot in Berührung kommen. Interkristallines Eindringen und Verspröden erfolgt mit den Reinmetallen Zinn, Blei und Cadmium, sowie mit den üblichen Sn-Pb-Loten. Im allgemeinen braucht jedoch beim Weichlöten von Stahl nicht oder nur unter sehr ungünstigen Bedingungen, wie übermäßig hohe Temperatur und hohe Spannungen im Werkstück, mit Legierungsbrüchigkeit gerechnet zu werden. Unterschiede im Legierungs-

brüchigkeitsverhalten der Stähle sind einfach durch die Versuchsausführungen bedingt. Insbesondere kommt es auf gute metallische Berührung zwischen dem flüssigen Lot und dem festen Stahl an. Hierauf dürfte, nach Schafmeister [21], auch das Ausbleiben der Legierungsbrüchigkeit durch Zn, Sn oder Sn-Pb-Lot bei den Warmbiegeversuchen im flüssigen Metall von Genders [12] und Schottky [7] zurückzuführen sein.

Das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit an Stählen infolge Benetzen mit Hartloten oder Lagermetallen ist seit langem bekannt [16, 17]. Eingehende Untersuchungen hierzu wurden durchgeführt von [12, 22, 6, 7, 23]. Genders [12] tauchte gereinigte und mit Flußmittel überzogene Stäbe aus Weicheisen (0,15% C) in Hartlot-Bäder bei 850 bis 900 °C. Die in Messing (60% Cu) und Kupfer eingetauchten Stäbe bekamen beim Biegen im Bad sofort auf der zugbeanspruchten Seite eine Vielzahl von Rissen die interkristallin verliefen. Wurden die Stäbe ohne mechanische Beanspruchung aus dem Messing- bzw. Kupferbad herausgenommen, so ließen sie sich nach dem Erstarren des Lot-Überzuges biegen, ohne zu brechen. Stäbe, die nur erhitzt und mit Flußmittel überzogen waren, zeigten ebenfalls keinen Duktilitätsschwund. Untersuchungen von Köcher [6], Tidling [23] u.a. zeigen, daß außer Kupfer und Messing beinahe alle anderen Kupferlegierungen Legierungsbrüchigkeit in Stählen erzeugen können, so z.B.: Zinn-Bronze sowie Cu-Zn-Cd- und Ag-Cu-Zn-Cd-Lote [23]. Lediglich Cu-Al- [6] und Cu-Zn-Ni-Legierungen [23] sowie hochsilberhaltige Lote [24] scheinen eine nennenswert geringere Legie-

rungsbrüchigkeit im Stahl zu verursachen. Flüssige Al-Bz-8 und eine Cu-Al-Fe-Legierung (10% Al, 1,5% Fe) ließen nur bei Cr-Ni-Stählen eindeutige Rißerscheinungen erkennen [6]. Beim Hartlöten vor allem mit Loten aus Messing, Zinn-Bronze und Rein-Kupfer kann also stets mehr oder weniger starke Legierungsbrüchigkeit in Stählen auftreten, wenn die Stänle unter Zugspannungen stehen. Ohne Zugbelastung ist ein Eindringen zu beobachten, wenn der mit Lot benetzte Stänl längere Zeit auf hoher Temperatur erwärmt bleibt, bei Messing z. B. 1000 °C [12].

Schottky und Mitarbeiter [7] untersuchten eine ganze Reihe von reinen Metallen sowie einige Kupferlegierungen auf ihre legierungsbruchverursachende Wirkung auf Stahl. Die Versuche wurden als Biegeversuche durchgeführt, wobei Metallpulver auf die Zugseite (verlängerte Seite der Biegeprobe) rotglühender Kohlenstoffstahl-Stäbe (1000 bis 1200 °C) aufgestreut wurde. Sn, Zn, Sb, Cu, sowie Messing-, Bronze- und Weißmetall-(Sn, Sb, Cu, Pb)-Legierungen erzeugten bedeutende Legierungsbrüchigkeit. Keine oder nur minimale Legierungsbrüchigkeit erzeugten Ag, Ni, Bi, Cd, Al, Cer, Si. Eigenartig ist der Legierungsbrüchigkeitsfall durch Silizium, das einen über der Versuchstemperatur gelegenen Schmelzpunkt hat (1400 °C). dies kann durch die Bildung einer niedrigschmelzenden, ternären Fe-Si-C-Legierung erklärt werden [7]. Nickel und Silber erzeugen nach Schottky [7] keine Legierungsbrüchigkeit. Daß reines Silber keine Legierungsbrüchigkeit in Stahl verursacht, ergab sich auch bei Versuchen von Tidling [23].

Trotz langdauernder Erwärmung (1000 °C, 6 Stunden) erfolgte mit Silber keine Veränderung des Prüfstahles (Armco-Eisen).

Wiegand und Nieth [25] haben über Versuche bezüglich des Auftretens von Legierungsbrüchigkeit beim Feuerverzinken von Stahl berichtet. Das Zustandekommen des Legierungsbruches durch flüssigen Zink an unter Spannung stehenden Teilen haben sie folgendermaßen rekonstruiert. Durch unmittelbare Berührung und später durch Diffusion werden zunächst mit dem flüssigen Zink Eisen-Zink-Legierungsschichten gebildet, die später infolge ihrer Sprödigkeit bei Dehnvorgängen des Grundwerkstoffes aufreißen. In diese Risse dringt flüssiges Zink nach, das wiederum Eisen-Zink-Legierungsschichten bildet und damit eine geringfügige Vertiefung an der Stahloberfläche in der Rißbreite des ersten Spaltes der Hartzinkschicht verursacht. Durch das Kriechen des unter Spannung stehenden Grundwerkstoffes reißt auch die in dem Hartzinkspalt neugebildete Hartzinkschicht wieder auf, so daß erneut Reinzink in dem nunmehr sehr feinen Spalt, der gleichzeitig bereits eine Vertiefung des Grundwerkstoffes und damit eine scharfe Kerbe darstellt, nachströmen kann. Nachdem sich damit der Angriff des flüssigen Zinks von dem Bereich der Breite eines Anrisses in der primären Hartzinkschicht auf einen Anriß in der sekundären Hartzinkschicht von der Größenordnung einer Korngrenze reduziert hat, dürfte die Umsetzung des flüssigen Zinks mit der Korngrenzensubstanz und damit der interkristalline Legierungsbruch beginnen, der später an einer der zahlreichen Anrißstellen zum Bruch des Werkstückes führt.

Eingehend haben sich Scheil und Mitarbeiter [26, 27, 28] mit der Reaktion von Eisen und flüssigem Zink befaßt. Nach ihren Untersuchungen kann der Angriff auf zwei Arten erfolgen. Bei der ersten Art bilden sich mehrere parallele Schichten von intermetallischen Verbindungen aus. Nach späteren Ergebnissen diffundiert vorzugsweise das Zink durch diese Schichten. Die Diffusion wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Schicht wächst nach einem parabolischen Gesetz mit der Zeit.

Die zweite Art ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Netzwerk von δ_1-Kristallen (Bezeichnung der Phasen nach Schramm [29]) sich auf dem Eisen bildet. Durch die kapillaren Zwischenräume dieses Kristallhaufwerkes drängt das flüssige Zink zur Eisenoberfläche, wo die Reaktion eintritt. Das Wachstum schreitet deshalb linear mit der Zeit und sehr rasch fort.

Die beiden Angriffsarten können unter Umständen an ein und demselben Stück nebeneinander auftreten. Nach Scheil und Wurst [28] sowie nach Horstmann [30] tritt die zweite Angriffsart nur im Temperaturbereich zwischen 490 und 520 °C auf. Oberhalb und unterhalb dieses Bereiches erfolgt der Angriff nach dem parabolischen Zeitgesetz.

Die metallurgische Beschaffenheit eines Stahles soll einen Einfluß auf die Neigung zur Legierungsbrüchigkeit haben. Nach Untersuchungen von Austin [18], Schmitz [14], Mannes-

mann [24] u. a., sind ferritische Stähle bzw. Stähle mit erhöhtem Chromgehalt (Cr > 12%), Automatenstähle mit erhöhtem Phosphor- und Schwefelgehalt (unberuhigt und beruhigt), reines Eisen und mit Aluminium desoxydierte Stähle beständig gegen Legierungsbrüchigkeit. Eine mäßige Neigung zur Legierungsbrüchigkeit weisen niedriggekohlte Stähle (Weicheisen), sowie hitze- und rostbeständige Stähle mit geringem Nickelgehalt auf. Besonders empfindlich dagegen sind unberuhigter Thomasstahl mit dem üblichen Gehalt an Phosphor und Schwefel, Stähle mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt, austenitische Stähle sowie Ni-legiertes Eisen (Ni > 1,2% nach [20] bzw. Ni > 3,5 - 5% nach [31]). Zunehmende Härte und Sekundärkorngröße verstärkt die Neigung zur Legierungsbrüchigkeit.

Untersuchungen über die Reaktion von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit flüssigem Zinn von Stadelmaier und Mitarbeitern [32] haben ergeben, daß beim Angriff von flüssigem Zinn auf Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bei 350, 550 und 950°C das ternäre Karbid Fe_3SnC_x in der Legierungsschicht gebildet wird. Bei 350 °C findet man in der Legierungsschicht außerdem die binäre Verbindung FeSn, die in kohlenstofffreien Proben unter sonst gleichen Bedingungen nicht beobachtet wird.

1.4 Legierungsbrüchigkeit im Fall der NE-Metalle

Graf [9] untersuchte den Einfluß von Quecksilber auf die Legierungsbruchempfindlichkeit von Kupfer und Legierungen

des Kupfers mit Zink, Gold, Nickel, Aluminium, Mangan, Phosphor, Zinn und Silizium. Er zerriß entsprechende Proben unter der Einwirkung von Quecksilber bei Raumtemperatur. Er stellte fest, daß reines Kupfer sowie die anderen zulegierten Reinmetalle der Legierungsbrüchigkeit durch Quecksilber nicht unterliegt. Es tritt höchsten ein geringer Oberflächenangriff auf. Sofern Kupfer unter Quecksilber versprödet, ist dies auf Verunreinigungen des Kupfers zurückzuführen. Es bewirken schon geringste Zusätze von Phosphor in der Größenordnung von 10^{-2} Gew.% einen deutlichen Abfall der Zugfestigkeit unter Quecksilbereinwirkung.

Kupferlegierungen werden unter Quecksilber stets mehr oder weniger brüchig. Allgemein tritt bei den binären Kupferlegierungen, die meist aus homogenen, nicht übersättigten Mischkristallen bestehen, mit zunehmendem Legierungszusatz eine größer werdende Versprödung ein. Die Kupfer-Nickel-Legierung zeigte nach Kurzzeitversuchen von Graf [9] den geringsten Festigkeitsverlust unter Quecksilber. Bei Zulegieren von Mn, Zn, Al und Au zu Kupfer, nimmt die Anfälligkeit zur Legierungsbrüchigkeit in der angegebenen Reihenfolge zu. Über die Legierungsbruchempfindlichkeit von Kupfer-Silizium und Kupfer-Zinn-Legierungen gibt Graf keine genauen Werte an, da bei seinen Proben Verunreinigungen vorgelegen haben könnten.

Untersuchungen mit Messing unter der Einwirkung von Queck-

silber führten auch Desch [33], Edmunds [34], Moore und Mitarbeiter [35] u.a. durch. Zusammenfassend wird festgestellt:

1. Die Legierungsbrüchigkeit von Messing durch Quecksilber ist gebunden an das Vorhandensein von äußeren oder inneren Zugspannungen im Werkstoff. Ohne äußere Spannungen ergibt sich meist keine oder fast keine Legierungsbrüchigkeit. Eine Ausnahme bildet ß-Messing, das auch ohne äußere Spannungen unter Quecksilber interkristallin zerfällt.
   Es kommt weiter darauf an,
   a) ob die Zugspannungen beim Eintauchen schon vorhanden sind oder erst aufgebracht werden,
   b) wie groß das Maß der Spannungszunahme ist,
   c) während welcher Zeitspanne die Spannungen auf das Werkstück einwirken.

2. Das Ausmaß der Legierungsbrüchigkeit hängt ab, von:
   a) der Zusammensetzung; steigende Anfälligkeit ergibt sich mit steigendem Zinkgehalt (reines Kupfer wird nicht versprödet);
   b) der Sekundärkorngröße; Grobkörnigkeit verstärkt die Legierungsbrüchigkeit,
   c) der Härte infolge Kaltbearbeitung; die Anfälligkeit sinkt mit zunehmender Kaltverfestigung.

3. Der Bruch erfolgt interkristallin; Einkristalle sind

gegen Quecksilberangriff immun. In α- und ß-Messing erfolgt der Bruch zwischen α- und ß-Kristallen.

Geringfügige Legierungszusätze dritter Metalle im Messing haben nach [36, 37, 38] keinen Einfluß auf die Legierungsbruchempfindlichkeit beim Benetzen mit Quecksilber. Lynes [37] fand dies bei geglühten 70/30-Messing, welches 0,1 und 0,3% Arsen enthielt und Basset [36] bei Messing mit 0,2% Cadmium. Auch Wilson und Mitarbeiter [38] stellten beim Zulegieren von 36 Elementen zu Kartuschen-Messing keine steigende Neigung zur Legierungsbrüchigkeit fest.

Die Legierungsbrüchigkeit von Messing- und Bronze-Legierungen durch flüssige Weichlote, erfolgt größtenteils analog der Legierungsbrüchigkeit dieser Legierungen unter Quecksilber, jedoch bei höheren Spannungen [39, 33]. Miller [39] konnte dies eindeutig zeigen, indem er Proben aus 60/40-Messing und 70/30-Messing in Quecksilber bei Raumtemperatur, in 50/50-Zinn-Blei-Lot bei 220 °C, in Reinzinn und Reinblei testete. Miller stellte weiter fest, daß 70/30-Messing durch Blei die größere Versprödung bzw. den höheren Festigkeitsverlust erfährt, als durch Zinn. Die Versuchstemperatur in diesem Fall war 350 °C.

Hartley [40] untersuchte die Zugfestigkeit von Reinkupfer und mehreren Kupfer-Zink-Legierungen unter der Einwirkung von Reinzinn und Zinnloten mit 36 und 58% Zinn, jeweils

bei 240 °C. Er maß die Zeit bis zum Bruch bei verschiedenen Spannungen und verglich die Ergebnisse mit Werten aus gewöhnlichen Warmversuchen unter Luft. Der Bruchspannungsabfall war bei Reinkupfer sehr gering, bei 70/30-, 64/36- und 61/39-Messing dagegen stark. Die Untersuchungen von [40] ergaben weiterhin, daß die Legierungsbrüchigkeit bei Messinglegierungen durch flüssiges Zinn schneller und bei geringerer Spannung erfolgt, als durch flüssige Weichlote. Bei den Weichloten zeigte das Lot mit dem größeren Zinngehalt den etwas stärkeren Effekt der Legierungsbrüchigkeit.

Nach Hartley [40] u. a. [18, 41, 39, 42] ergibt sich zusammenfassend:

1. Das Verhalten zugbeanspruchter Messing-Legierungen hängt von der Mikrostruktur ab. Rein polyedrische Legierungen (ß-Messing) werden bei geringeren Spannungen zerstört, als mehr dendritisch ausgebildete Gefüge (α-Messing). Die Legierungsbrüchigkeit der Werkstücke mit gemischten Bestandteilen (α + ß-Messing) liegt zwischen den beiden Einzelkomponenten.

2. Je größer der Schmelzpunkt des Lotes umso geringer der Angriff auf α-Messing umso größer der Angriff auf ß-Messing.

3. Der Bruch des α-Messings erfolgt rein interkristallin,

trotz der Tatsache, daß der Bruch unter hohen Spannungen und großen Deformationen erfolgt.

4. In vereinzelten Fällen können transkristalline Brüche durch α- und ß-Kristalle festgestellt werden.

Das Eindringen von flüssigem Wismut entlang den Korngrenzen von Kupfer ist wegen seiner großen technischen Bedeutung Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen [43 - 47]. Der Warmsprödbruch von Kupfer bei einem Gehalt von einigen tausendstel Prozent Wismut ist aus der Technik bekannt. Eingehende Untersuchungen über das Eindringen von flüssigem Wismut in die Korngrenzen des Kupfers sind von Feller-Kniepmeier [48] gemacht worden. Dabei wurde ein lineares Zeitgesetz gefunden. Als treibende Kraft werden Grenzflächenspannungen angenommen. Die Eindringtiefe ist von der Reinheit des verwendeten Kupfers abhängig. Es wurde gefunden, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Wismuts entlang den Korngrenzen des Kupfers mit steigender Reinheit des Metalls abnimmt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Auffassung des Vorganges als eines Kapillareffektes.

1.5 Zusammenfassung

Legierungsbrüchigkeit ist eine unangenehme Begleiterscheinung beim Tauchüberziehen, Löten, Schweißen und Warmbear-

beiten von gewissen metallischen Werkstoffen. Allgemein versteht man unter Legierungsbrüchigkeit das Rissigwerden von festen Werkstoffen unter dem Einfluß flüssiger Metalle. Die flüssigen Metalle bzw. Metall-Legierungen, (meist Lote) dringen unter gewissen Bedingungen, die im einzelnen nur ungenau bekannt sind, an den Korngrenzen von festen Werkstoffen vor, stören den Gefügeaufbau und führen zu vorzeitigen Brüchen.

Das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit erfordert:

1. einen legierungsbruchempfindlichen Grundwerkstoff,
2. ein legierungsbruchverursachendes Metall bzw. Metallegierung, das den Grundwerkstoff benetzt,
3. ungünstige Arbeitsbedingungen, wie
   a) Zugspannungen im festen Werkstoff,
   b) erhöhte Temperatur und
   c) lange Einwirkzeit des flüssigen Metalls.

Die Faktoren 1 bis 3 können sich jedoch, wie die Erfahrung gelehrt hat, in weiten Grenzen gegenseitig ersetzen. Auch die Einflußgrößen 3a) bis 3c) sind gegenseitig weitgehend ersetzbar. Wenn in der Literatur vielfach davon gesprochen wird, daß für das Auftreten von Legierungsbrüchigkeit eine große Spannung erforderlich ist, die im plastischen Bereich liegen muß, so gilt das nur für relativ kurze Versuchszeiten. Bei langer Einwirkdauer der angreifenden Metallschmelze sinkt die zur Legierungsbrüchigkeit nötige Spannung stark ab; ebenso bei erhöhten Temperaturen. Große gegensei-

tige Löslichkeit von flüssigem Metall und Grundwerkstoff scheint ebenfalls beschleunigend auf die Legierungsbrüchigkeit zu wirken.

2. Grundsätzliches zum Löten

Nach einem Vorschlag der Arbeitsgruppe 26 Löten im Deutschen Verband für Schweißtechnik, welcher auch als Normenentwurf des Deutschen Normenausschusses veröffentlicht wurde, wird das Löten definiert [49]:
"Löten und Schmelzschweißen sind Verfahren zum thermischen Verbinden oder Ergänzen metallischer Werkstücke".
"Im Gegensatz zum Schmelzschweißen werden beim Löten die Verbindungen oder Ergänzungen durch metallische Zulegestoffe bei Arbeitstemperaturen unterhalb der Schmelzpunkte der zu verbindenden oder zu ergänzenden Werkstücke hergestellt. Unter Arbeitstemperatur wird die Temperatur verstanden, die das Werkstück an der Lötstelle mindestens erreicht haben muß, damit das Lot binden und gleichzeitig fließen bzw. verlaufen kann".

Colbus [50, 51] hat nach dem heutigen Stand der Erkenntnis bezüglich der metallkundlichen Vorgänge beim Löten festgestellt: "Bei Verwendung geeigneter Flußmittel und nach Erreichen der notwendigen Temperatur benetzt der Zulegewerkstoff den Grundwerkstoff, und die Oberflächen-

atome kommen so nahe zusammen, daß bereits durch die Wirkung der Atom- bzw. Molekularkräfte eine vollkommene Bindung angenommen werden kann. Kommen dabei ungesättigte Phasen zusammen, so erfolgt bei Löttemperatur eine zusätzliche Diffusion, die aber unter Umständen unerwünscht sein kann, wie z. B. bei Bildung intermediärer, spröder Kristalle. Es ist dabei für die Bindung ohne Bedeutung, ob die Phasen im Sinne makroskopisch ermittelter Lösungsfähigkeit oder infolge erhöhter Lösungsfähigkeit durch die besondere Energielage an den Grenzflächen ungesättigt sind."

Schatz [52] nimmt als Voraussetzung für das "Benetzen" der Lote an, daß bei der Legierungsbildung zwischen Lot und Grundwerkstoff die Bildungsenthalpie kleiner als Null sein muß. Vorbedingung für eine Bindung ist somit eine Benetzung der Grenzflächen Lot und Grundwerkstoff in Atomnähe. Eine Bindung ausschließlich durch das Wirken von Atom- bzw. Molekularkräften kann nach den heutigen Erfahrungen als Sonderfall angesehen werden. In den gebräuchlichen Loten und Grundwerkstoffen können die für die Löslichkeit bzw. Diffusion an den Grenzflächen erforderlichen geringen Mengen von Legierungsbestandteilen fast immer analytisch nachgewiesen werden [4].

Unter der Voraussetzung,daß die Lötflächen ausreichend vorgereinigt sind, müssen Flußmittel Oberflächenfilme beseitigen, durch die das Lot am Benetzen der Werkstücke

gehindert wird. Ferner müssen sie die erneute Bildung von Oberflächenfilmen verhindern. Die Flußmittel zum Löten metallischer Werkstoffe sind in DIN 8511 erfaßt, wonach sie in vier Gruppen eingeteilt sind. Zum Hartlöten von Schwermetallen mit Silberloten, wie es in dieser Arbeit vorkommt, kommt die Gruppe F-SH in Frage und zwar unter der Typenbezeichnung F-SH 1. Die in dieser Gruppe unter diesem Typ bezeichneten Flußmittel sind für Wirktemperaturen ab 550 °C. Sie enthalten neben Borverbindungen einfache und komplexe Fluoride und werden mit Hartloten bei Arbeitstemperaturen oberhalb 600 °C verarbeitet. Mit Wirktemperaturbereich ist der Temperaturbereich gemeint, innerhalb dessen ein Flußmittel das Benetzen von Werkstücken durch flüssige Lote ermöglicht oder begünstigt. Jedes Flußmittel sättigt sich mit Oxyden, wenn es genügend hoch und/oder genügend lange in Gegenwart eines oxydierbaren Metalles unter Luft erhitzt wird. Es erfüllt dann seinen Zweck nicht mehr, und nach dem Erkalten ist seine Entfernung schwierig. Sehr aktive Flußmittel und sehr flüssigwerdende Flußmittel sind meist kurzlebig.

2.1 Aufbau der Silberlote

Unter Hartloten versteht man alle Lote mit Arbeitstemperaturen von mehr als 600 °C. Dazu zählen Kupfer und hochkupferhaltige Legierungen, wie Messing und Bronze in zahlreichen Abwandlungen hinsichtlich der Menge weiterer Zu-

satzmetalle, sowie Legierungen auf Nickel-Chrom-Basis. Als wichtigste Gruppe unter Hartloten sind die Silberlote anzusprechen. Sie sind auf der Grundlage Silber-Kupfer-Zink aufgebaut und weisen Arbeitstemperaturen von rund 600 °C bis 850 °C bei Silbergehalten von 5 bis 80 Prozent auf.

Der Ausgangspunkt für die Silberlote war ursprünglich vermutlich das übliche Lotmessing. Als man fand, daß durch Zusatz von Silber die Arbeitstemperatur des Messings erniedrigt und gleichzeitig dabei die anderen Eigenschaften wie z. B. das Fließverhalten und die mechanische Festigkeit der Lötung erheblich verbessert wurden, war der Anreiz zu systematischer Legierungsforschung gegeben. Es wurden im Laufe der Zeit zahlreiche Legierungen entwickelt, wobei neben den schon erwähnten Basismetallen Silber, Kupfer und Zink vornehmlich Cadmium als Legierungskomponenten Verwendung fanden. Für schwer benetzbare Sonderstähle kamen auch Nickel und Mangan als Zusätze in Frage. Einige Sonderlote von großer technischer Bedeutung enthalten auch nennenswerte Mengen Phosphor.

Der Industriesektor bedient sich vornehmlich der Legierungen mit Silbergehalten von höchstens 40%, dagegen finden Lote mit 60 bis 80% Silber in der Silber- und Schmuckwarenindustrie Anwendung. Abgesehen von der auf diesem Gebiet besonders wichtigen niedrigen Arbeitstemperatur und dem sauberen Verschießen sind es hier die Punzierungsvor-

schriften für Silberwaren, die die Verwendung hochsilberhaltiger Lote erforderlich machen. Der zulässige Gesamtfeingehalt der gelöteten Teile, der in keinem Fall 800/000 Silber unterschreitet, darf durch die Anwendung des Lotes nicht beeinträchtigt werden [53].

Die im Industriesektor meist verwendeten 3-Stoff-Silberlote auf der Basis Silber-Kupfer-Zink und die 4-Stoff-Silberlote auf der Basis Silber-Kupfer-Zink-Cadmium sind nach einer Darstellung von Brooker und Beatson [54] in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Liquidus- und Solidustemperaturen, verwendet für diese Darstellung, sind aus Angaben der Herstellerfirmen entnommen.

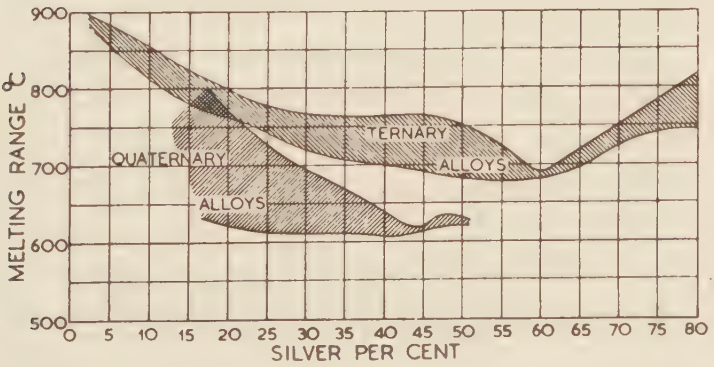


Abb. 1: Die mittleren Schmelzintervalle der 3-Stoff- und 4-Stoff-Silberlote nach Brooker und Beatson

Das Gefüge der meisten Silberlote wird durch die Phasen des Systems Ag-Cu-Zn geprägt [55]. Im Randsystem Ag-Cu besteht eine breite Mischungslücke im festen Zustand; die beiden anderen Randsysteme Ag-Zn und Cu-Zn, die weitgehende Ähnlichkeit miteinander aufweisen, sind durch eine Reihe peritektischer Umsetzungen gekennzeichnet. Die in den beiden letzteren binären Systemen einander entsprechenden Kristallarten gehen zum Teil als ternäre Mischkristalle kontinuierlich ineinander über. Je nach der Zusammensetzung baut sich das Gefüge der meisten Silberlote aus zwei oder drei Phasen auf [56].

Gegenüber den handelsüblichen Loten auf Messing-Grundlage weisen die Silberlote folgende Vorteile auf [53]:

1. Niedrige Arbeitstemperaturen; damit wird ein flottes Arbeiten ermöglicht. Eine niedrige Arbeitstemperatur ist außerdem erforderlich, wenn der zu lötende Werkstoff kritische Temperaturbereiche zeigt (gewisse Stahlsorten). Trotz niedriger Arbeitstemperatur lassen sich Silberlotlegierungen gut verarbeiten. Damit ist die Möglichkeit der Verwendung der Lote in Gestalt dünner Bleche und Drähte gegeben und ein sparsamer Verbrauch insbesondere bei Serienlötungen ermöglicht.
2. Dünner, glatter Fluß. Ein gutes Durchschießen auch feinster Fugen bei geringem Lotüberschuß erfordert nur wenig Aufwendungen für Nacharbeiten und Säubern und gewährleistet besseres Aussehen der gelöteten Ware.

3. Hohe Festigkeit der Lotfuge. Die Scher- und Zerreißfestigkeit von Silberlotnähten ist größer als bei Verwendung von Kupfer- oder Messingloten.

4. Gute Korrosionsbeständigkeit. Trotz der Mehrphasigkeit des Gefüges kann das Korrosionsverhalten der Silberlote als sehr gut beurteilt werden. Eine sorgfältige Abstimmung des Lotes auf den zu lötenden Werkstoff und die Art des Korrosionsmittels ist jedoch unerläßlich. Selbst unter ungünstigsten Korrosionsbedingungen vermögen Silberlote bei richtiger Löttechnik (schmale Lotfuge) lange Zeit Widerstand zu leisten.

5. Gute Wärmeleitfähigkeit. Dieser Faktor fällt z.B. beim Auflöten von Rohrleitungen auf Wände von Wärmeaustauschern (Heißwasserbereiter) sehr ins Gewicht.

6. Gute elektrische Leitfähigkeit. Dies ist bei stromführenden Teilen von elektrischen Geräten von Wichtigkeit.

3. Der Zinnüberzug [1, 57, 58]

Überzüge bilden zweifellos die größte Gruppe von Schutzmaßnahmen gegen atmosphärische Korrosion. Vor dieser Korrosion werden die Gegenstände durch metallische, organische und chemische Überzüge geschützt. Zinnüberzüge werden für den Korrosionsschutz z.B. von Einrichtungen der Lebensmittelindustrie und von elektrischen Kontakten verwendet. Im allgemeinen verzinnt man in geschmolzenem Zinn.

Das Verzinnen ist ein sehr alter Arbeitsprozess. Das meiste Zinn wird zur Herstellung des sogenannten Weißblechs verbraucht, das auf beiden Seiten verzinnter Weichstahl ist. Weißblech ist ein ausgezeichneter Werkstoff für Konservendosen und Küchengeräte. Das Verzinnen wurde auch auf Kupfer- und Messingprodukte ausgedehnt. Verzinnt werden elektrische Kupferleiter, die gummiisoliert werden sollen, die Maschinenanlagen der Molkereien, Brauereien, Schlachthäuser und andere Betriebsstätten der Lebensmittelindustrie und Küchenmaschinen. Der Zinnüberzug haftet sehr gut an Stahl, Kupfer und anderen Legierungen. Er weist einen guten Widerstand gegen verschiedene organische, in Lebensmitteln enthaltene Säuren auf. Soweit sich Zinn in geringen Mengen auflöst, bildet es für die Gesundheit keineswegs schädliche Verbindungen. Beim Tauchverzinnen werden die gesäuberten und gebeizten Werkstücke in einem Flußmittelbad vorbehandelt und dann in geschmolzenes Zinn (280 bis 325 °C) getaucht.

4. Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten mit flüssigen Zinn

Es wurden Lötverbindungen aus käuflichen Silberloten auf der Basis Ag-Cu-Zn-Cd und Ag-Cu-Zn bei den in der Praxis üblichen Bedingungen mit flüssigem Zinn überzogen.

4.1 Versuchsmaterial und Probenherstellung

Als Lotwerkstoffe wurden drei käufliche Silberlote verwendet, die in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Zwei 3-Stoff-Lote mit Silber, Kupfer und Zink als Legierungskomponenten wurden zusammen mit einem 4-Stoff-Lot, das Cadmium als vierte Komponente enthielt verwendet. Als Grundwerkstoff diente ein α-Messing mit 80 Gew.% Kupfer.

Lotwerkstoff		Zusammensetzg. (Gew.%)				Schmelzbereich	Arbeitstemp.
Versuchsbezeichnung	DIN - Bezeichnung	Ag	Cu	Zn	Cd	(°C)	(°C)
1	LAg30Cd	30	28	21	21	690-600	680
2	LAg25	30	41	34	--	795-680	780
3	LMsAg	5	55	40	--	870-830	860

Tabelle 1

Die Lötverbindungen wurden gemäß Abbildung 2 hergestellt. Sowohl die Grundplättchen, als auch die Winkel waren aus Messing 80 gefertigt. Die Proben wurden nach Auflegen des

jeweiligen Lotwerkstoffes und nach Bestreichen mit dem zum Lotwerkstoff passenden Flußmittel in einem kleinen, zylindrischen Laborofen, dessen Temperatur 10% über der Arbeitstemperatur des jeweiligen Lotwerkstoffes lag, gelötet.

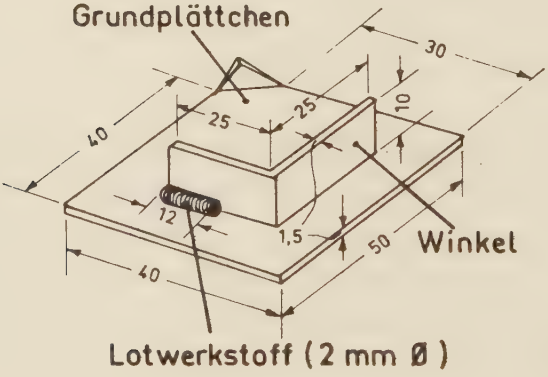


Abb. 2: Herstellung der Lötverbindungen

4.2 Versuchsdurchführung

Zum Überziehen der Lötverbindung mit flüssigem Zinn wurde ein Zinnbad mit Rein-Zinn (p.a.) hergestellt. Als Flußmittel diente eine Mischung von Zinkchlorid und Ammoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 9:1. Das geschmolzene Flußmittel lag als eine etwa 40 mm breite Decke über dem geschmolzenen Zinn. Das Zinnbad wurde bei 300 ^{o}C gehalten und die Lötverbindungen wurden bei Tauchzeiten von 1 min,

2,5 min, 5 min und 10 min mit flüssigem Zinn überzogen. Die zinnüberzogenen Lötverbindungen wurden dann in der Luft bis zur Zimmertemperatur abgekühlt.

Zur Herstellung von metallographischen Schliffen wurden die abgekühlten Lötverbindungen senkrecht zur Lötnaht zerschnitten. Die zerschnittenen Lötverbindungen (Abb. 3) wurden in Kunstharz kalt eingebettet.

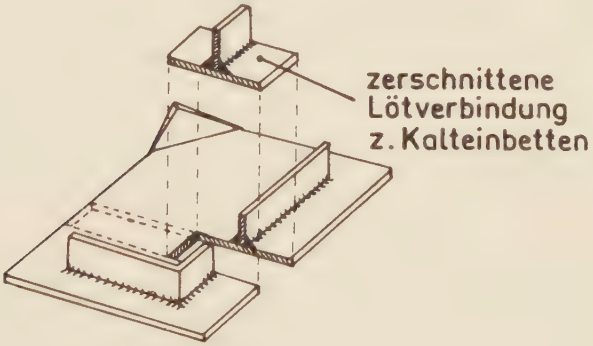


Abbildung 3

Um Gefügeänderungen zu vermeiden, fand das Zerschneiden unter Wasserkühlung und das Schleifen und Polieren auf nassem Wege statt. Als Ätzmittel diente eine Mischung von Ammoniak und Wasser im Verhältnis 1:1.

Mit den geätzten Schliffen wurden zunächst Mikrohärtemessungen durchgeführt. Gemäß Abbildung 4 wurde die

Mikrohärte der zinnüberzogenen Lötnähte quer durch die Lötnaht vom Rand her gemessen. Die Mikrohärtemessung erfolgte mittels eines Kleinlasthärteprüfgerätes DURIMET von der Firma Leitz mit einer Last von 15 p.

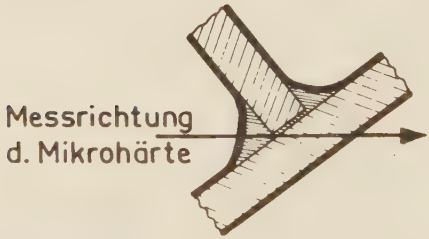


Abbildung 4

Die Breite der jeweiligen Übergangsschicht wurde in µm während der Härtemessung mit demselben Gerät gemessen.

4.3 Versuchsergebnisse

Die gemessene Vickershärte ist in Abhängigkeit vom Abstand der Prüfeindrücke in den Abbildungen 5 bis 7 veranschaulicht. Die photographischen Aufnahmen der zinnüberzogenen Lötnähte sind in den Bildtafeln 1 bis 3 zu

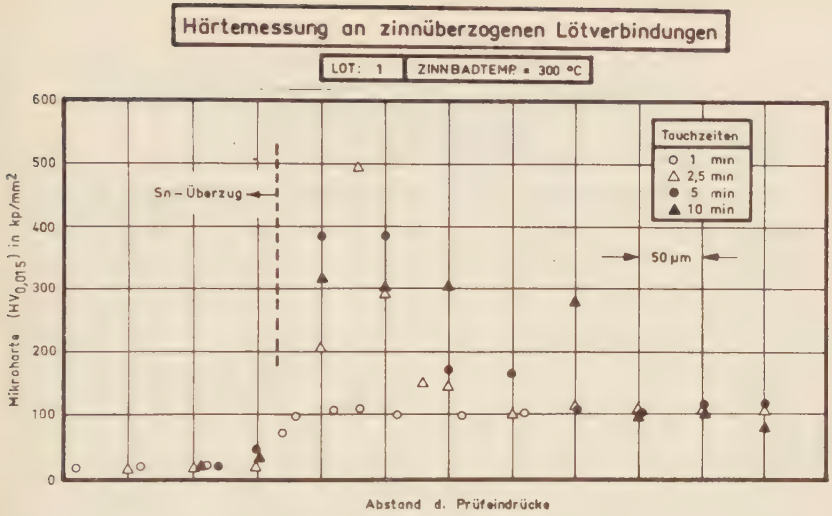


Abbildung 5

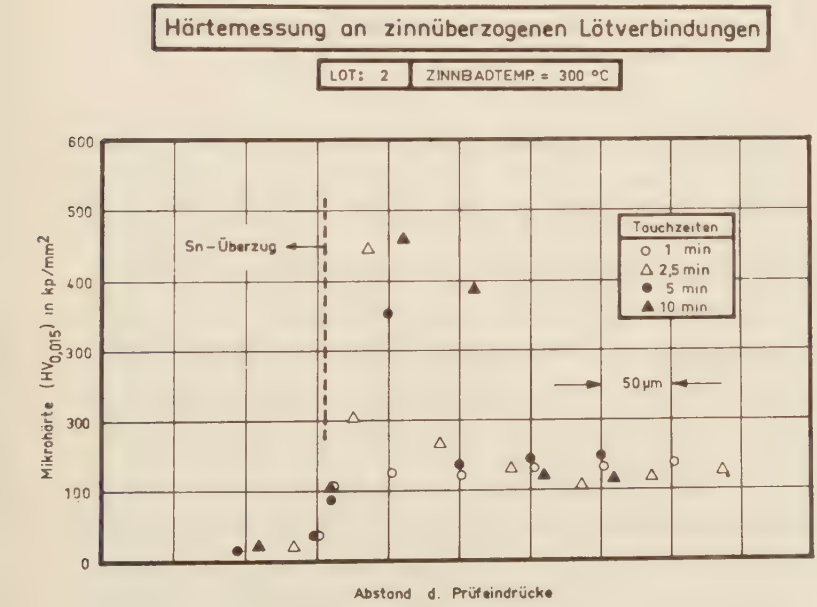


Abbildung 6

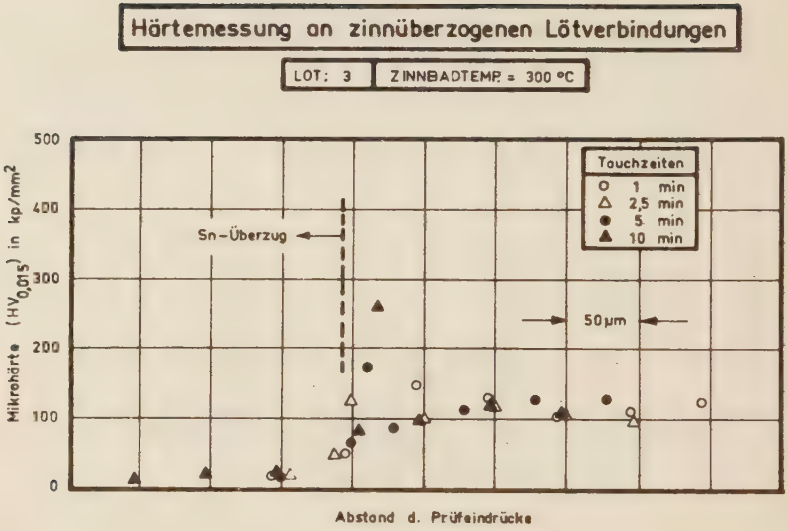


Abbildung 7

sehen. Bei den graphischen Darstellungen der Vickershärte in Abhängigkeit vom Abstand der Prüfeindrücke ist für jedes Lot der Verlauf der Mikrohärte für die vier gewählten Tauchzeiten eingezeichnet. Die Abhängigkeit der Breite der Übergangsschicht von der Tauchzeit bei der Tauchtemperatur von 300 °C ist in der Abbildung 8 dargestellt. Die eingezeichneten Werte bei diesen Darstellungen sind jeweils Mittelwerte von fünf Einzelmessungen.

Nach den Abbildungen 5 und 8 ist es deutlich, daß die Breite und Härte der Übergangsschicht von der Tauchdauer der Lötverbindungen im Zinnbad abhängig ist. Bei einer

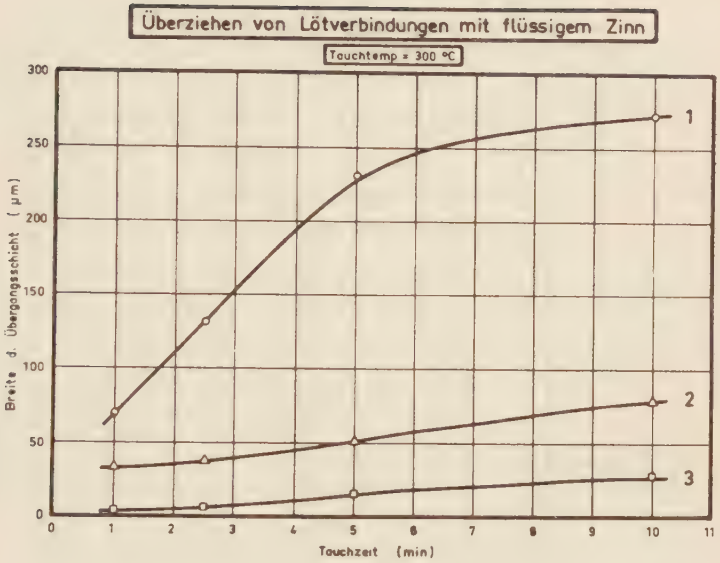


Abbildung 8

Tauchdauer von nur 1 Minute im Zinnbad bei 300 °C tritt keine wesentliche Härteerhöhung auf. Mit zunehmender Tauchzeit weist auch das Gefüge des restlichen Lotes der Verbindungen Änderungen auf.

Es wurde erst vermutet, daß die Ausbildungen der Übergangsschicht von der Liquidustemperatur und auch der Arbeitstemperatur der Lote abhängig ist. Bei dem Lot3,

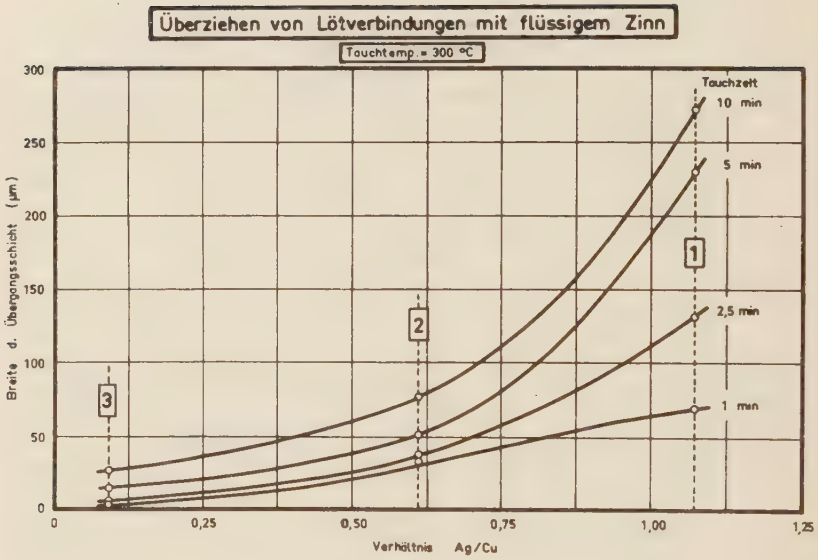


Abbildung 9

mit der höchsten Liquidustemperatur, ist die Breite der Übergangsschicht bei allen vier Tauchzeiten am niedrigsten. Bei dem Lot 1, mit der niedrigsten Liquidustemperatur treten die breitesten Übergangsschichten auf.

Das in Gewichtsprozenten ausgedrückte Verhältnis von Silber zu Kupfer in den drei untersuchten Loten zeigt sich beeinflussend auf die Ausbildung und auf die maximale Härte der Übergangsschichten. Dies geht aus den Abbildungen 9 und 10 und aus der Tabelle 2 hervor. Das Lot

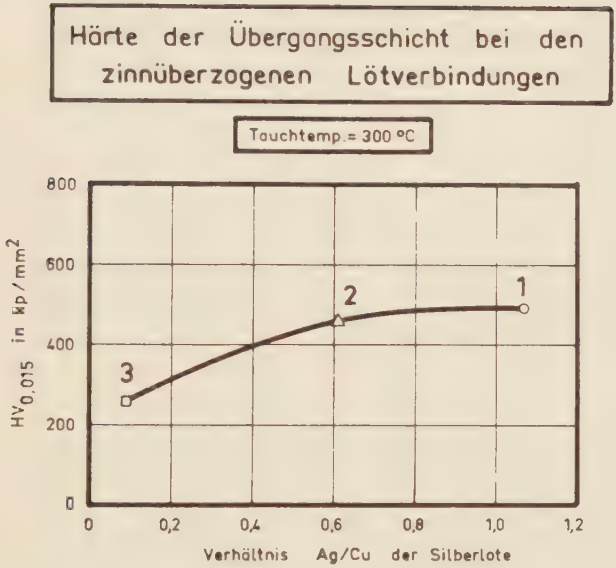


Abbildung 10

Lot	Verhältnis Ag/Cu
1	1,07
2	0,61
3	0,09

Tabelle 2

1 mit dem höchsten Verhältnis von Silber zu Kupfer hat die breitesten aber auch die härtesten Übergangsschichten, während Lot 3 mit dem niedrigsten Verhältnis von Silber zu Kupfer, die Breite und auch die Härte der Übergangsschicht am wenigsten ausgeprägt zeigt.

5. Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote und Silber-Kupfer-Legierungen

Das Diffusionsglühen wurde bei 200 °C, möglichst nahe beim Schmelzpunkt des Zinns (232 °C), durchgeführt. Diese Glühtemperatur dicht am Schmelzpunkt des Zinns wurde absichtlich gewählt, um die Geschehnisse beim Überziehen von Lötverbindungen mit flüssigem Zinn sowohl im Zinnbad als auch in den Lötverbindungen wirklichkeitsnah zu rekonstruieren. Mit den zinnüberzogenen Silberloten wurder parallele Glühversuche mit fünf Silber-Kupfer-Legierungen, ebenfalls mit Zinn überzogen, durchgeführt. Die Ergebnisse des Diffusionsglühens der zinnüberzogenen Silber-Kupfer-Legierungen sollten darüber Auskunft geben, wieweit das Verhältnis von Silber zu Kupfer bei binären Silber-Kupfer-Legierungen die Ausbildung und die Härte der Übergangsschichten in diesen Fällen beeinflussen.

Tabelle 3

Ag-Cu-Legg. (Versuchsbez.)	Zusammensetzung (Gew.%) Ag	Cu	Verhältnis Ag/Cu
4	86	14	6,15
5	79,5	20,5	3,88
6	72	28	2,57
7	55	45	1,22
8	42	58	0,73

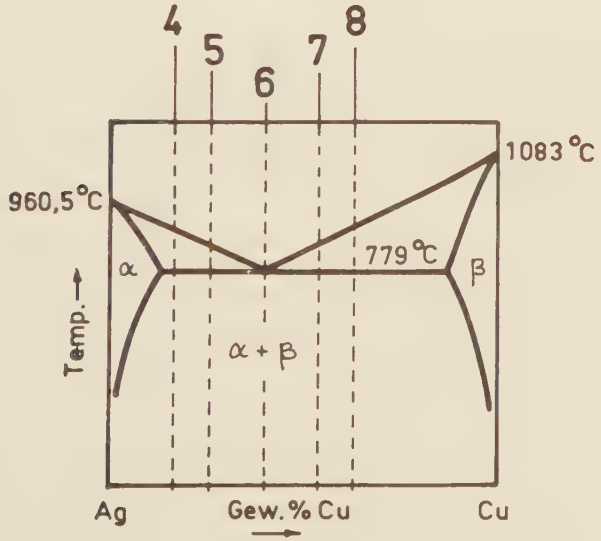


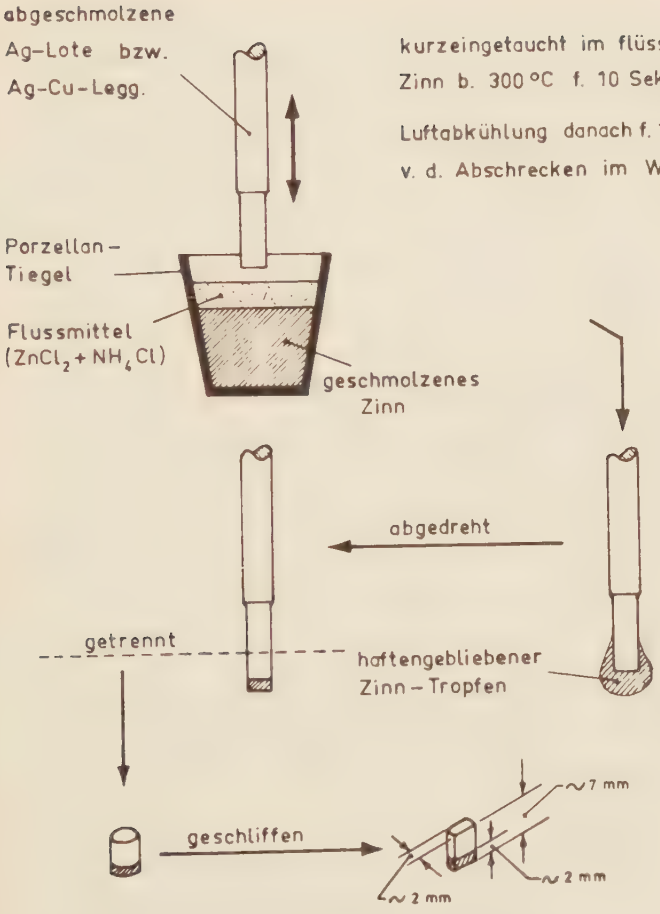
Abbildung 11

5.1 Versuchsmaterial und Probenherstellung

Dieselben drei Silberlote die anfangs zum Überziehen von Lötverbindungen mit flüssigem Zinn als Lotwerkstoffe vorlagen, wurden zusammen mit fünf Silber-Kupfer-Legierungen mit Rein-Zinn (p.a.) überzogen. Die fünf gewählten Silber-Kupfer-Legierungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Es wurden die eutektischen Silber-Kupfer-Legierungen zusammen mit 2 übereutektischen (silberreicheren) und 2 untereutektischen (kupferreicheren) Legierungen verwendet (Abb. 11).

Die übereutektischen und die untereutektischen Silber-Kupfer-Legierungen wurden so gewählt, daß jeweils eine übereutektische und eine untereutektische Legierung möglichst dieselben Liquidustemperaturen hatten.

Die Silberlote sowie die Silber-Kupfer-Legierungen wurden in Quarzglasröhrchen von 5 mm Innendurchmesser und 90 mm Länge unter Verwendung von Flußmitteln umgeschmolzen. Die geschmolzenen Silberlote und die Silber-Kupfer-Legierungen wurden etwa 5 Minuten lang knapp über dem Schmelzpunkt gehalten bevor sie im Ofen bzw. in der Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Abkühlung im Ofen dauerte etwa 8 Stunden, während die Luftabkühlung etwa 15 Minuten betrug. Die erstarrten Proben, die etwa 5 mm Durchmesser hatten, wurden an einem Ende auf 4 mm Durchmesser abgedreht. Dieses Ende wurde gemäß Ab-



Diffusionsprobe

Herstellung d. Diffusionsproben

Abbildung 12

bildung 12 in das geschmolzene Zinn bei 300 °C für 10 Sekunden eingetaucht. Es folgte eine Luftabkühlung von 10 Sekunden, danach erfolgte ein Abschrecken der Proben in Wasser. Der im Zinnbad am eingetauchten Probenende erstarrte Zinntropfen wurde gemäß Abbildung 12 teilweise abgedreht und die Probe so für die Diffusionsglühung vorbereitet. Es wurden auf diese Weise 80 Diffusionsproben hergestellt.

Zur mikroskopischen Betrachtung der Grenze Zinnüberzug/Lot vor dem Diffusionsglühen wurden die Proben zunächst in Gießharz kalteingebettet, naßgeschliffen, mit Diamantpaste vorpoliert und auf Samttuch fertigpoliert. Für das Naßschleifen wurden der Reihe nach Papiere der Körnungen 220, 320, 400 und 600 verwendet. Vorpoliert wurde auf Polierfolien "Pellon" (Pan-W) von der Firma SCAN-DIA mit Diamantpasten der Körnungen 7 mü und 2,5 mü. Für das Fertigpolieren auf langsam rotierender Samtscheibe wurde ammoniakalische Tonerde Nr. 3 benutzt.

Als Ätzmittel diente eine 20%ige Ferrinitratlösung. Alle Schliffe wurden nach dem folgenden Rhythmus ätzpoliert:

1) 10 Sekunden auf langsam rotierender, samtbespannter Scheibe mit Wasser,
2) 10 Sekunden tauchgeätzt in der 20%igen Ferrinitratlösung,
3) Wiederholung von Vorgang 1),
4) Wiederholung von Vorgang 2).

Bei der Ätzung mit Ferrinitratlösung erscheint die Zinnmasse schwarz. Sowohl das Polieren als auch das Ätzen der Grenze Zinnüberzug zum Lot bereitete viele Schwierigkeiten schon wegen der großen Härteunterschiede beiderseits der Grenze.

Die Eindringtiefe des Zinns bzw. die Breite der Übergangsschicht zum Verhältnis von Silber zu Kupfer bei den Silberloten und bei den Silber-Kupfer-Legierungen vom Zustand vor dem Diffusionsglühen stellt die Abbildung 13 graphisch dar. Die Messung der Eindringtiefe des Zinns bzw. der Breite der Übergangsschicht erfolgte, wie im Abschnitt 4.2, mit dem Härteprüfgerät DURIMET der Firma Leitz.

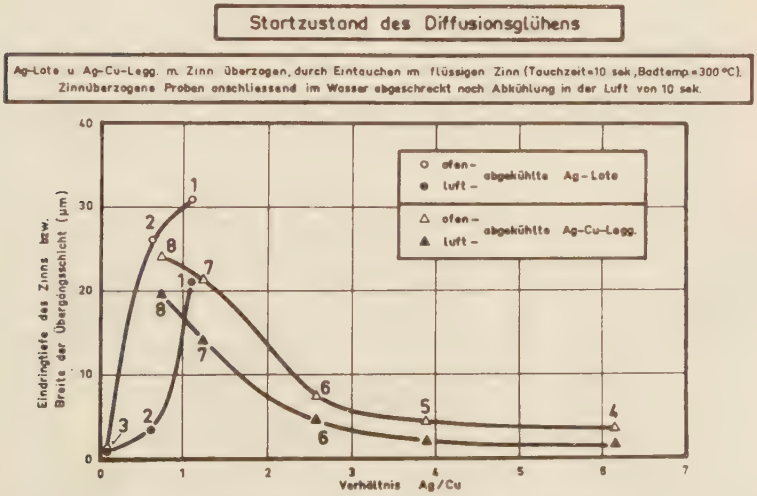


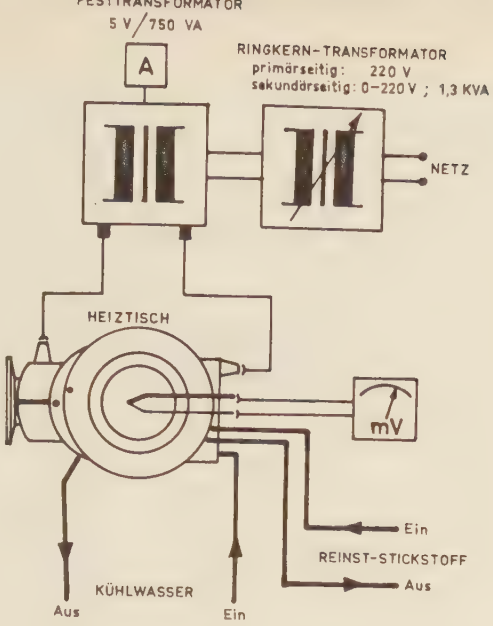
Abbildung 13

Es ist in Abbildung 13 ersichtlich, daß die Kurven über das Verhältnis Ag/Cu nicht stetig verlaufen. Bis zum Verhältnis von Silber zu Kupfer von etwa 1:1 steigen die Kurven an. Mit wachsendem Silbergehalt, über dieses Verhältnis hinaus, fallen die Kurven. Die Höhe der Liquidustemperaturen der Legierungen 1 bis 8 spielt scheinbar keine Rolle bei der Bildung der Übergangsschicht. Auch die Art der Legierung, ob sie Zwei-, Drei- bzw. Vierstoff-Legierungen sind, scheint keinen Einfluß zu haben.

5. 2 Versuchsdurchführung

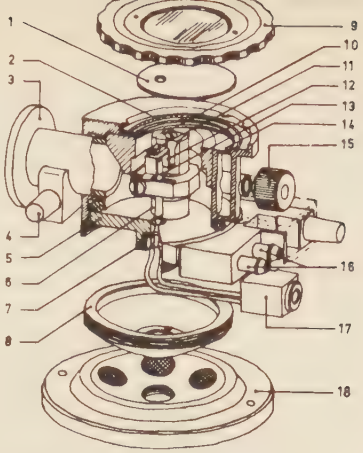
Die kalteingebetteten Diffusionsproben wurden nach der mikroskopischen Auswertung und den photographischen Aufnahmen des Zustandes vor dem Diffusionsglühen vorsichtig herausgenommen und mit Aceton gespült, um anhaftende Gießharzreste zu entfernen. Die Proben wurden dann mit Athylalkohol abgespült und getrocknet.

Die Versuchsanordnung für die Diffusionsglühung zeigt die Abbildung 14. Im Mikroskop-Heiztisch fand die Diffusionsglühung statt. Die Abbildung 15 zeigt schematisch den benutzten Mikroskop-Heiztisch 1750 der Firma Leitz. Die Diffusionsproben wurden mit der polierten Fläche nach unten auf das Heizbad gelegt. Die Befestigung des Heizbandes in den Klemmkeilen des Heiztisches veranschaulicht die Abbildung 16. Reinst-Stickstoff diente als Schutzgas. Die Anlage zur



Versuchsanordnung f. d. Diffusionsglühung im Mikroskop-Heiztisch

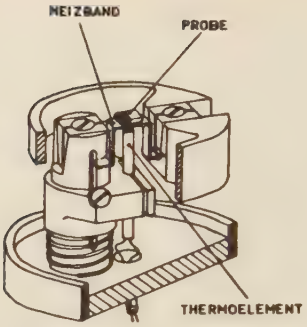
Abbildung 14



1 Strahlungsschutzplatte
2 Dichtungsring
3 Absaugstutzen
4 Anschluß für Heizstrom
5 Bodenplatte
6 Elektrodensäule mit Klemmstück
7 Thermoelementflansch
8 Schraubkalotte
9 Deckel mit Quarzglasfenster
10 Klemmkeile
11 Probe
12 Heizband
13 Kapillarrohr mit Thermoelement
14 Vakuumkessel, doppelwandig
15 Flutventil, Schutzgasspülung
16 Anschlußtüllen für Kühlwasser
17 Thermoelementbuchse
18 Kugelschalentisch mit Haftmagneten

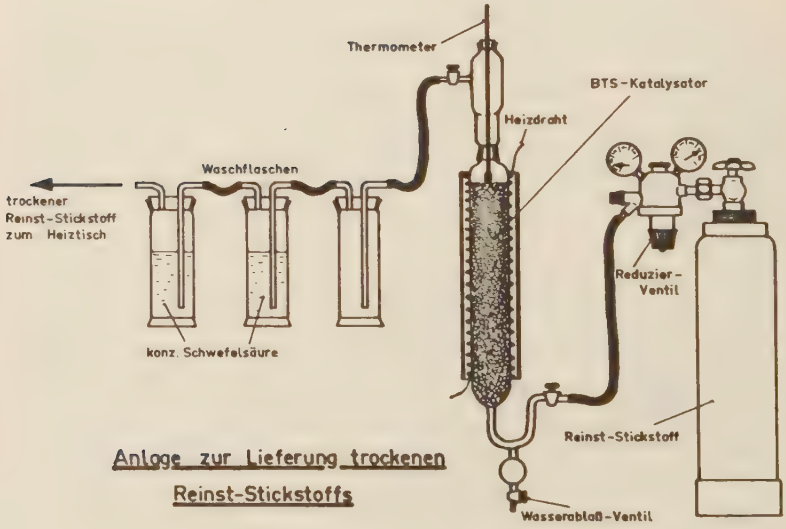
Mikroskop-Heiztisch 1750 von LEITZ
(SCHEMATISCH)

Abbildung 15



Befestigung des Heizbands
in den Klemmkeilen

Abbildung 16



Anlage zur Lieferung trockenen
Reinst-Stickstoffs

Abbildung 17

zur Lieferung des trockenen Reinst-Stickstoffs zum Heiztisch zeigt die Abbildung 17.

Bei einer Glühtemperatur von 200 °C wurden 4 Glühzeiten, nämlich 2,5 min, 5 min, 10 min und 15 min gewählt. Die mittlere Aufheizzeit der Proben von Zimmertemperatur auf 200 °C betrug 25 Sekunden und die mittlere Zeit, die zum Abkühlen der Proben von 200 °C bis auf Zimmertemperatur nach Abschalten des Heizstromes benötigt wurde, betrug 35 Sekunden. Der mittlere Heizstrom war 51,25 Ampere. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sowie des Kühlwassers wurde für alle Glühungen konstant gehalten.

Für die Versuchsauswertung wurden die diffusionsgeglühten Proben wieder in Gießharz kalteingebettet. Wie zur mikroskopischen Betrachtung der Grenzen beim Zustand vor dem Diffusionsglühen wurden die kalteingebetteten Proben naßgeschliffen, mit Diamantpaste vorpoliert und auf Samttuch fertigpoliert. Derselbe Rhythmus des Ätzpolierens wurde beibehalten.

Die Mikrohärtemessung vom Zinnüberzug her über die Übergangsschicht bis ins Silberlot bzw. in die Silber-Kupfer-Legierung wurde bei jeder diffusionsgeglühter Probe durchgeführt. Der Härteprüfer DURIMET der Firma Leitz diente zur Mikrohärtemessung wieder mit einer Last von 15 p.

Photographische Aufnahmen sowohl vom Startzustand des Dif-

fusionsglühens wurden mit Hilfe des Auflichtmikroskops METALLUX der Firma Leitz bei zweihundertfacher Vergrößerung gemacht. Photographiert wurde auf Kleinformat 24x36 mm mit Adox-KB 14-Rollfilm.

Die Messung der Eindringtiefe des Zinns bzw. der Breite der Übergangsschicht erfolgte wieder mittels des Härteprüfgerätes DURIMET. Der Mittelwert von fünf Einzelmessungen wurde für die graphischen Darstellungen benutzt.

Eine vernünftige Abschätzung der Lot- bzw. Legierungsbestandteile im Zinnüberzug war auch bei dieser Untersuchung beabsichtigt. Bei der Auflösung der Lot- bzw.Legierungsbestandteile im Zinnüberzug ist der Anteil an Phasen gemeint, die im schwarzgeätzten Zinnüberzug als helle Bestandteile erschienen. Es handelt sich hierbei um die durch Reaktion des Zinns mit den Loten bzw. mit den Silber-Kupfer-Legierungen entstandenen Phasen, die zum Zinnüberzug hinwandern, während Zinn in die Lote bzw. in die Silber-Kupfer-Legierungen eindringen.

Es sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, um die Mengenanteile von Gefügebestandteilen an Hand des metallographischen Schliffbildes zu bestimmen. Dabei ist es zu berücksichtigen, daß im Schliffbild die Flächenanteile, die proportional zum Volumanteil angesehen werden können, in Erscheinung treten und nicht etwa die Gewichtsanteile. Nach Schumann [59] kommen neben subjektiven Schätzen in

einfacher gelagerten Fällen und Ausplanimetrieren bei höheren Genauigkeitsansprüchen auch andere Verfahren wie Wägeverfahren, Linienschnittverfahren und Integrationstische bei der Bestimmung von Gefügebestandteilen vor. Da in unserem Fall ein sehr guter Kontrast zwischen den zu bestimmenden Bestandteilen und dem Untergrund vorhanden war und eine verhältnismäßig große Zahl von Proben vorlagen, erschien das Verfahren mit dem Fernsehmikroskop am geeignetsten. Es wurde das Fernsehmikroskop QUANTIMET der Firma Metals Research Ltd, England, benutzt. Das verwendete Fernsehmikroskop QUANTIMET zeigt die Bildtafel 26.

Die Auflösung der Lot- bzw. Legierungsbestandteile im Zinnüberzug wurde in Abhängigkeit von der Glühzeit bei allen untersuchten Silberloten bzw. Silber-Kupfer-Legierungen graphisch dargestellt. Für diese Darstellung wurden die prozentualen Flächenanteile der aufgelösten Lot- bzw. Legierungsbestandteile bei einer zweihundertfachen Vergrößerung des Fernsehmikroskop-Ausschnittes abgelesen und der Mittelwert von fünf repräsentativen Ausschnitten für jeden Punkt geholt.

5.3 Versuchsergebnisse

Die photographischen Aufnahmen der diffusionsgeglühten Silberlote und Silber-Kupfer-Legierungen nach der Mikrohärtemessung sind in den Bildtafeln 8 bis 25 zu sehen. Die Mikro-

härtemessung - als Vickershärte - in der Übergangsschicht in Abhängigkeit vom Verhältnis Silber zu Kupfer der untersuchten Silberlote sowie der Silber-Kupfer-Legierungen stellt die Abbildung 18 graphisch dar. In dieser Darstellung ist als Härte jeweils der Mittelwert der Härtewerte aller Eindrücke bei allen Proben im Bereich der Glühzeiten von 2,5 bis 15 Minuten geholt, die einwandfrei in der harten Übergangsschicht gemacht werden konnten. Bei den kleineren Glühzeiten, bei welchen eine geringe Ausdehnung der Übergangsschicht vorhanden war, konnten mit der verwendeten Last von 15 p Härteeindrücke nicht einwandfrei in der harten Übergangsschicht gemacht werden.

In der Abbildung 18 ist ersichtlich, daß die Härte der Übergangsschicht sowohl bei den ofenabgekühlten als auch bei den luftabgekühlten Silberloten etwa den gleichen Wert von $HV_{0,015} = 570\ kp/mm^2$ besitzt. Demnach liegt die Vermutung nahe, daß dieselbe Phase als harte Übergangsschicht nach dem Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote bei 200 °C vorkommt.

Die Abhängigkeit der Härte der Übergangsschicht vom Verhältnis Silber zu Kupfer im Fall der Silber-Kupfer-Legierungen 4 bis 8 (Abb. 18) weist die Existenz unterschiedlich harter Phasen auf. Die Härten der Übergangsschicht in diesem Fall sind niedriger als im Fall der Silberlote 1 bis 3. Die Härte der Übergangsschicht im der Silber-

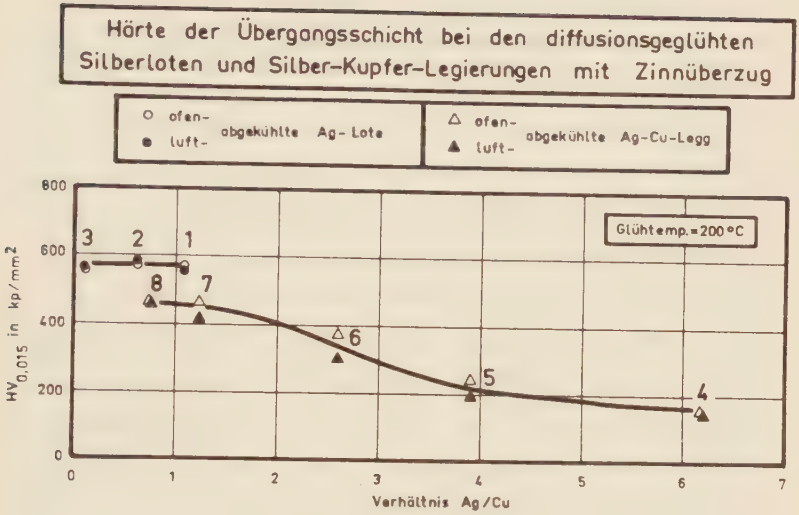


Abbildung 18

Kupfer-Legierungen schwankt zwischen 150 und 450 kp/mm^2.

Der Sprung im Verlauf der beiden Kurven von etwa 120 kp/mm^2 (Abb. 18) ist wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Zink in den Silberloten bedingt.

Die Gefügebilder der abgeschmolzenen Silberlote nach den beiden Abkühlbehandlungen sind in der Bildtafel 4 zu sehen, während die Bildtafel 5 die der abgeschmolzenen Silber-Kupfer-Legierungen - ebenfalls nach den beiden Abkühlbehandlungen - darstellen. Die im Ofen abgekühlten Silberlote

sowie die Silber-Kupfer-Legierungen weisen eine zum angenäherten Gleichgewicht gelangte Gefügeausbildung vor. Die primär ausgeschiedenen Kristalle lassen sich in diesen Fällen von dem Restgefüge leicht unterscheiden. Einfachheitshalber wird in dieser Arbeit das Restgefüge Restmasse und der primär ausgeschiedene Kristall Primärkristall genannt. Zur Gefügeuntersuchung wurden nur die zum angenäherten Gleichgewicht gelangten ofenabgekühlten Silberlote sowie die Silber-Kupfer-Legierungen gewählt. Die rundlichen Primärkristalle des ofenabgekühlten Silberlotes 1 weisen zwei Zonen auf, eine helle und eine dunkle, die im luftabgekühlten Gefüge, rechts, als zwei getrennte Kristallarten vorkommen. Die Restmasse dieses Lotes war zweiphasig.Diese zwei Phasen waren bei der angewandten Ätzung nicht von einander zu trennen, wohl aber nach einer Aufdampfung von Zinkselenid auf die Schliffoberfläche. Die Analyse der verschiedenen Gefügebestandteile bei den ofenabgekühlten Silberloten wurde mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse durchgeführt, die im Abschnitt 6.4 und in der Bildtafel 28 näher erläutert wird.

Die Primärkristalle der Silberlote 2 und 3 (Bildtafel 4) haben eine längliche Form und sie erscheinen hell in der schwarzgeätzten Restmasse. Die Primärkristalle des Lotes 2 haben eine hellere Randzone, die wegen der geringen Breite nicht analysiert werden konnte.

Die aus der Literatur genügend bekannten Gefügeausbildungen

der Zweistoff-Silber-Kupfer-Legierungen brauchen hier keine näheren Erläuterungen. In der Bildtafel 5 kommen in der eutektischen Restmasse die Silbermischkristalle der übereutektischen Silber-Kupfer-Legierungen 4 und 5 weiß vor, während bei den untereutektischen Legierungen 7 und 8 die Kupfermischkristalle in der eutektischen Restmasse schwarz erscheinen.

Das Ätzen aber auch das Polieren der eutektischen Silber-Kupfer-Legierung 6 und der übereutektischen (silberreicheren) Legierungen 4 und 5 war verhältnismäßig schwierig. Die photographischen Aufnahmen in den Bildtafeln 16 bis 21 mußten angesichts dieser Tatsache besonders leiden.

Die Grenze vom Zinnüberzug zum Silberlot bzw. zur Silber-Kupfer-Legierung beim Startzustand des Diffusionsglühens zeigen die Bildtafeln 6 und 7. Der schwarzgeätzte Zinnüberzug ist jeweils oben auf jedem Bild zu erkennen. In Fällen der sehr geringen Eindringtiefen bzw. Breiten der Übergangsschicht ist dies kaum in den Bildern zu erkennen. Die graphischen Darstellungen der Eindringtiefe des Zinns bzw. der Breite der Übergangsschicht in Abhängigkeit zum Verhältnis Ag/Cu der Silberlote bzw. der Silber-Kupfer-Legierungen waren bereits in Abbildung 13 zu sehen. Das Eindringen des Zinns in die ofenabgekühlten Silberlote bzw. in die Silber-Kupfer-Legierungen ist etwas größer als in die luftabgekühlten.

Die Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit der Breite der Übergangsschicht von der Glühzeit bei den untersuchten Silberloten für die beiden Abkühlbehandlungen der Lote, die vor dem Überziehen mit Zinn durchgeführt wurden. Die beiden Abkühlbehandlungen, nämlich die Ofenabkühlung bzw. die Luftabkühlung nach dem Schmelzen, sind mit den Buchstaben O bzw. L gekennzeichnet.

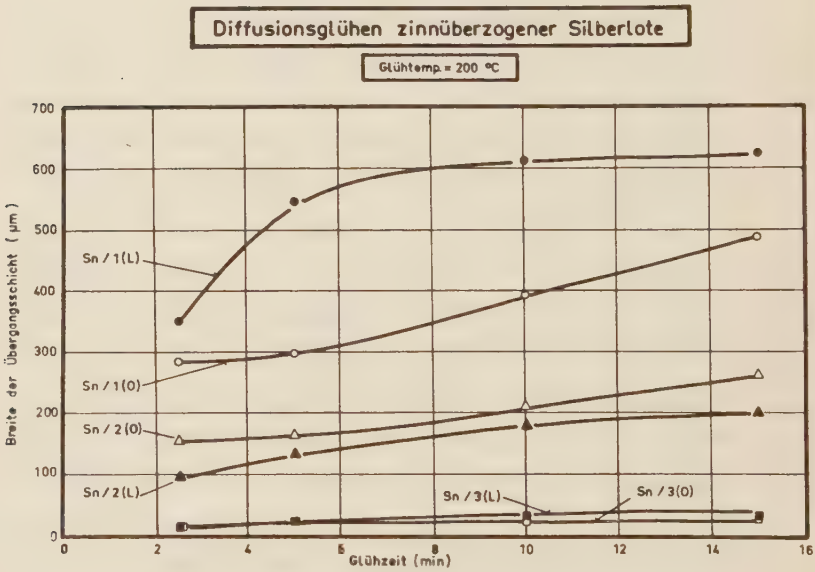


Abbildung 19

Bei dem Lot 3 ist das Wachstum der Übergangsschicht mit zunehmender Glühzeit sehr gering und es besteht kein

wesentlicher Unterschied zwischen dem ofenabgekühlten und dem luftabgekühlten Lot im Hinblick auf das Wachstum der Übergangsschicht. Das luftabgekühlte Lot 2 zeigt aber dagegen ein geringeres Wachstum der Übergangsschicht mit der Glühzeit gegenüber dem ofenabgekühlten Lot 2. Sowohl das luftabgekühlte als auch das ofenabgekühlte Lot 2 hat ein größeres Wachstum der Übergangsschicht mit der Glühzeit als Lot 3. Das Wachstum der Übergangsschicht im Fall des Lotes 1 ist wohl das größte. In diesem Fall hat das luftabgekühlte Lot ein größeres Wachstum der Übergangsschicht mit der Glühzeit aufzuweisen als das ofenabgekühlte Lot. Dieser Tatbestand ist leicht erklärlich, wenn die Auflösung der Lotbestandteile im Zinnüberzug in diesem Fall betrachtet wird. In Abbildung 20 ist die Auflösung der Lotbestandteile im Zinnüberzug in Abhängigkeit von der Glühzeit bei allen drei untersuchten Silberloten dargestellt. In dieser Darstellung weist das ofenabgekühlte Lot 1 eine höhere Auflösung der Lotbestandteile im Zinnüberzug auf als das luftabgekühlte Lot.

Die Auflösung der Lot- bzw. Legierungsbestandteile im Startzustand des Diffusionsglühens war bei allen Silberloten bzw. Silber-Kupfer-Legierungen derart gering und feinverteilt, daß sie für eine Bestimmung mit dem Fernsehmikroskop kaum erfaßt werden konnten.

Die Abhängigkeit der Breite der Übergangsschicht von der Glühzeit im Fall der Silber-Kupfer-Legierungen stellen die Abbildungen 21 und 22 graphisch dar. Das Wachstum der

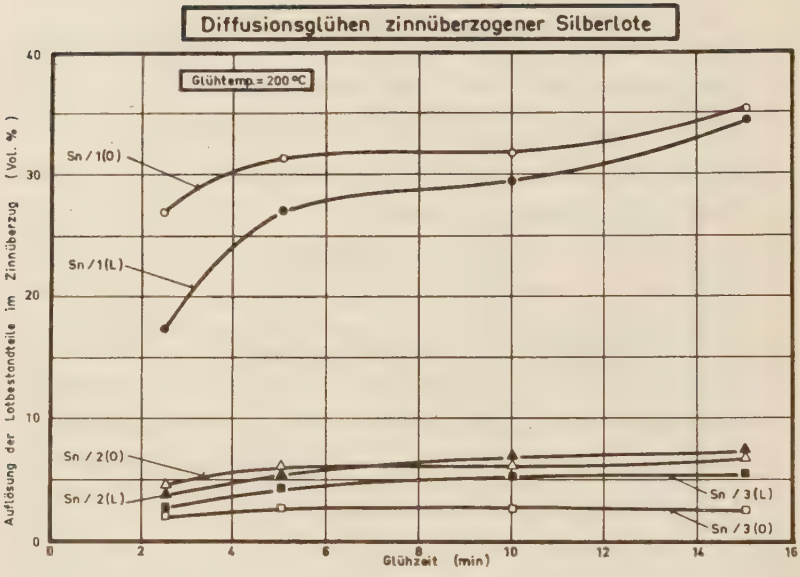


Abbildung 20

Übergangsschicht mit der Glühzeit war bei den ofenabgekühlten Silber-Kupfer-Legierungen im allgemeinen geringer als bei den luftabgekühlten. Die übereutektischen Legierungen 4 und 5 hatten die geringsten Breiten der Übergangsschicht sowohl im ofenabgekühlten als auch im luftabgekühlten Zustand. Vergleicht man aber die Auflösung der Legierungsbestandteile im Zinnüberzug in Abhängigkeit von der Glühzeit in den Abbildungen 23 und 24 mit dem Wachstum der Übergangsschicht, so sieht man, daß diese übereutektischen Silber-Kupfer-Legierungen 4 und 5

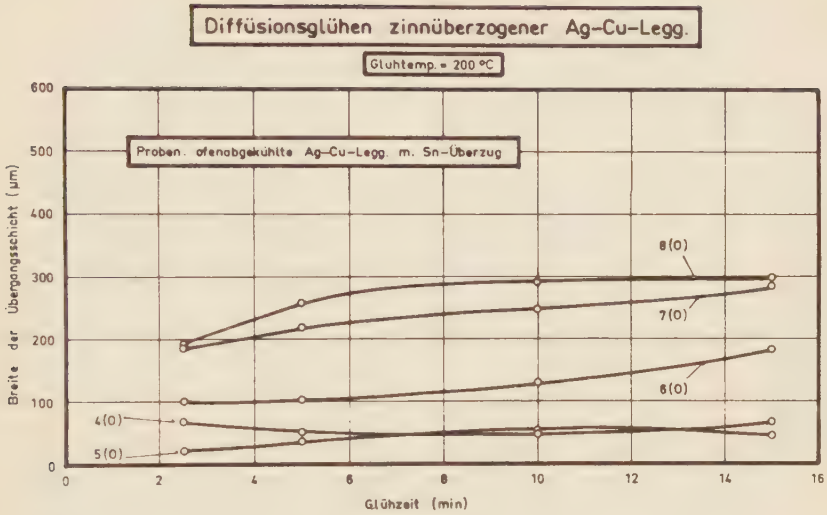


Abbildung 21

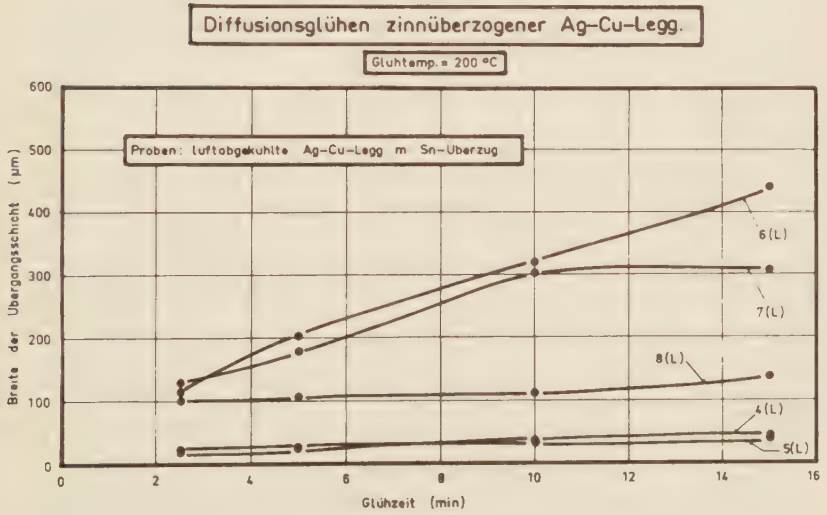


Abbildung 22

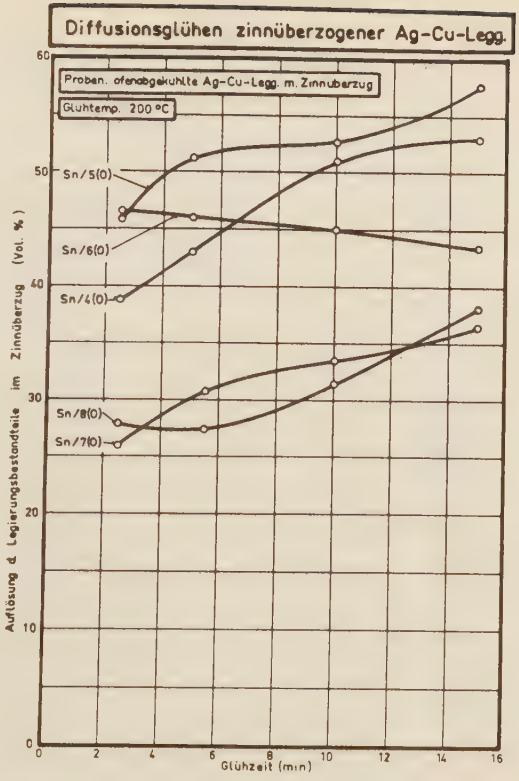


Abbildung 23

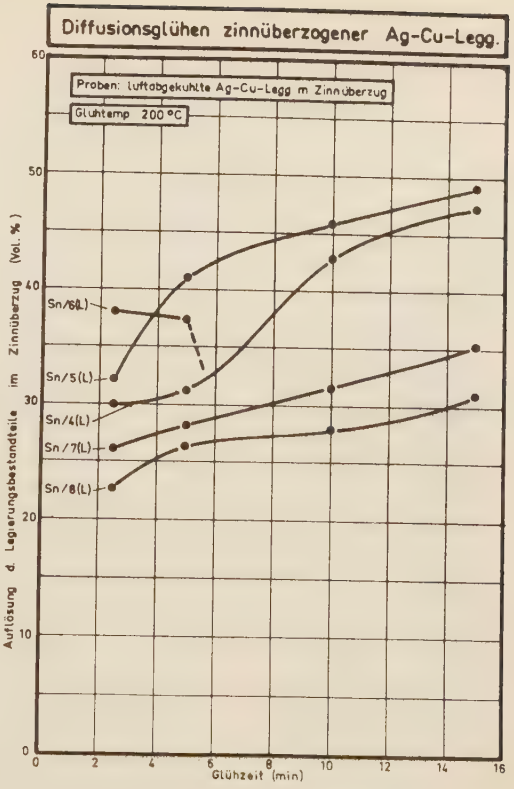


Abbildung 24

eine auffallend große Auflösung der Legierungsbestandteile im Zinnüberzug gegenüber den untereutektischen Silber-Kupfer-Legierungen 7 und 8 besitzen.

Die auffallend große Auflösung der Legierungsbestandteile im Zinnüberzug im Fall der übereutektischen Legierungen konnte man auch in den Bildtafeln 16 bis 19 erkennen, wobei die aufgelösten Legierungsbestandteile hell im dunklen Zinnüberzug vorkommen.

Die Auflösung der Lot- bzw. Legierungsbestandteile im Zinnüberzug bei den im Ofen abgekühlten Loten bzw. Silber-Kupfer-Legierungen war im allgemeinen größer als die der luftabgekühlten. Vermutlich hemmt das mit Gleichgewichtsstörungen behaftete luftabgekühlte Gefüge diese Auflösung mehr, als das annähernd gleichgewichtsstörungsfreie ofenabgekühlte Gefüge.

Die untereutektische kupferreichste Silber-Kupfer-Legierung 8 hatte im ofenabgekühlten Zustand ein größeres Wachstum der Übergangsschicht mit der Glühzeit als im luftabgekühlten Zustand (siehe Abbildungen 21 und 22). Diese Tatsache kann aber nicht mit unterschiedlicher Auflösung der Legierungsbestandteile im Zinnüberzug erklärt werden, da diese Auflösung in den beiden Fällen (siehe Abbildungen 23 und 24) fast die gleiche ist. Vermutlich liegt hier ein "Korngrößen-Effekt" vor, wobei kleinere dichtgepackte Primär-Kupfer-Mischkristalle das Eindringen des Zinns in

diese kupferreichsten Silber-Kupfer-Legierung erschweren. Die Bildtafeln 24 und 25 unterstützen diese Vermutung. Das schwarzgeätzte Zinn ist bei den ofenabgekühlten Legierungen in Bildtafel 24 noch in der Übergangsschicht zu erkennen, während bei den luftabgekünlten Legierungen in der Bildtafel 25 kein freies Zinn in der dichtgepackten Übergangsschicht zu erkennen ist.

Die eutektische Silber-Kupfer-Legierung 6 wies im luftabgekühlten Zustand auch ein merkwürdiges Verhalten bei dem Diffusionsglühen auf. An Hand der Bildtafel 21 kann man dieses Verhalten veranschaulichen. Der Anteil an Silberkristallen dieser Legierung wird vom Zinn bevorzugt angegriffen und das dabei entstehende Reaktionsprodukt, das mit der harten Übergangsschicht im Fall der übereutektischen Legierungen 4 und 5 identisch ist (siehe Ergebnisse der Elektronenstrahl-Mikroanalyse im Abschnitt 6.4), wandert zunächst in den Zinnüberzug, während Zinn weiter in diese eutektische Silber-Kupfer-Legierung eindringt. Der Anteil an Kupferkristallen bleibt weitgehend in seiner ursprünglichen Lage stehen und bildet mit dem nun umgebenden Zinn einen harten Bestandteil identisch der harten Übergangsschicht bei den untereutektischen Legierungen 7 und 8. Nach verlängerter Glühzeit (ab 5 Minuten) bildet sich eine kompakte Zweitschicht auf der Seite der eutektischen Legierung. Ab diesem Zeitpunkt tritt eine rasche Wanderung des Zinns zusammen mit den schon aufgelösten Legierungsbestandteilen in Richtung

dieser kompakten Zweitschicht auf. Bei den Glühzeiten von 10 min und 15 min (Bildtafel 21) ist das ganze Zinn zur Bildung dieser zweiten kompakten Übergangsschicht verbraucht. Die schwarze Untergrundmasse nach den Glühzeiten von 10 min und 15 min ist kein Zinn sondern nur Hohlraum. Der Zusammenhalt des Werkstoffes wird dadurch gewährleistet, daß die hellen Bestandteile (Bildtafel 21) im Raum ein "Gerüst" bilden.

Die Mechanismen zur Bildung der harten Übergangsschichten bei den zinnüberzogenen Silberloten kennenzulernen, ist in diesem Abschnitt beabsichtigt. Für diesen Zweck müssen aber die Ergebnisse der Gefügeuntersuchung der Silberlote mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator vorweggenommen werden. Diese Gefügeuntersuchung ist in der Bildtafel 28 zusammengestellt. Wie schon eingangs erwähnt, dienten die ofenabgekühlten Silberlote für diese Analyse, da diese weitgehend gleichgewichtsstörungsfrei waren.

Die Mechanismen in diesen drei Fällen sind folgende:

1) Beim Vier-Stoff-Silberlot 1 war ein bevorzugtes Eindringen des Zinns in die silber- und cadmiumreiche, aber kupfer- und zinkarme Restmasse feststellbar. Die Auflösung der Restmasse bzw. die Diffusion der Elemente der Restmasse in den Zinnüberzug und das Umringen der kupfer- und zinkreichen Primarkristalle mit fast reinem Zinn (letzteres schwarz geätzt in den Bildtafeln 8 bis 11 und in der Bildtafel 27) geht sehr

rasch vor sich. Das umgebende Zinn diffundiert in die primären Kristalle und erzeugt die harte Übergangsschicht (siehe Bildtafeln 8 bis 11). In Bildtafel 27 umgibt eine harte Schicht den Primärkristall.

2) Beim Dreistoff-Silberlot 2 war ebenfalls eine bevorzugte Eindringung des Zinns in die silberreiche Restmasse, die in der Bildtafel 12 besonders deutlich ist. Es erfolgt aber auch eine gleichzeitige Diffusion des Zinns in die silberärmeren aber kupferreicheren Primärkristalle dieses Lotes, wodurch die harte Übergangsschicht zustandekommt. Durch Kapillarwege (Bildtafel 27) wird das Zinn durch diese Übergangsschicht zum Lot befördert.

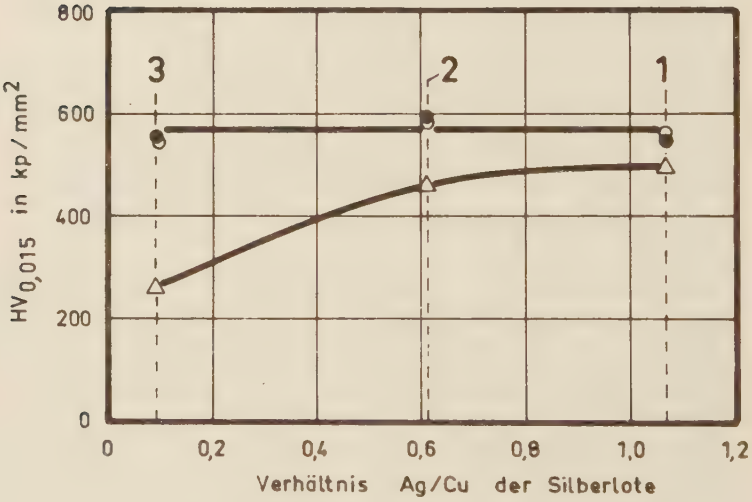
3) Beim Drei-Stoff-Silberlot 3 konnte man eine schwach selektive Art der Diffusion bei der Bildung der harten Übergangsschicht beobachten (Bildtafel 27). Sowohl die primären Kristalle als auch die Restmasse dieses Lotes sind silberarm und kupferreich (siehe Gefügeanalyse in Bildtafel 28). Es kommt daher zu keinem lebhaften Eindringen des Zinns, wie es aus den Bildtafeln 14 und 15 ersichtlich ist.

6. Elektronenstrahl-Mikroanalyse der zinnüberzogenen Lötverbindungen und der diffusionsgeglühten Silberlote und Silber-Kupfer-Legierungen mit Zinnüberzug

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse war es beabsichtigt, in erster Linie die Zusammensetzung der harten Übergangsschichten zu ermitteln. Wie aus Abbildung 25 zu erkennen ist, besitzen die Übergangsschichten im Fall der bei 200 °C diffusionsgeglühten Silberlote mit Zinnüberzug fast die gleiche Härte von $HV_{0,015}$ = 570 kp/mm^2. Bei der Härtemessung nach dem Überziehen der Lötverbindungen aus denselben Loten mit Zinn bei 300 °C ergaben sich drei verschiedene Härtewerte von $HV_{0,015}$ zwischen 250 und 500 p/mm^2. Angesichts dieser Tatsachen dürfte es sich bei den bei 200°C diffusionsgeglühten Silberloten mit Zinnüberzug nur um eine bestimmte harte Phase handeln, was die Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestätigen sollte. Nach ähnlichen Überlegungen konnte man das Vorkommen von drei verschiedenen harten Phasen nach dem Überziehen von Lötverbindungen aus denselben Silberloten mit Zinn bei 300 °C voraussagen.

Im Fall der bei 200 °C diffusionsgeglühten Silber-Kupfer-Legierungen mit Zinnüberzug konnte man an Hand der Abbildung 18 das Vorkommen von mindestens zwei, gegebenenfalls von drei harten Phasen vermuten. Die Elektronenstrahl-Mikroanalyse sollte auch in diesem Fall diese Vermutungen bestätigen. Die Härten in diesem Fall lagen etwas niedriger als

Härte der Übergangsschicht bei den zinnüberzogenen Lötverbindungen aus Silberloten und bei den diffusionsgeglühten Silberloten mit Zinnüberzug



○ ofenabgekühlte ● luftabgekühlte	Silberlote mit Zinnüberzug diffusionsgeglüht bei 200 °C
△	Lötverbindungen aus Silberloten überzogen mit flüssigem Zinn bei 300 °C

Abbildung 25

bei den diffusionsgeglühten Silberloten und zwar mit $HV_{0,012}$ zwischen 150 und 450 kp/mm^2.

6.1 Methodik der Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Der Elektronenstrahl-Mikroanalysator ist ein Röntgenfluoreszenzgerät mit Direktanregung der Probe durch einen feingebündelten Elektronenstrahl, zu dessen Erzeugung man sich des Bauprinzips eines Elektronenmikroskopes bedient. Hinsichtlich der geschichtlichen Entwicklung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse stellt L. S. Birks [60] fest, daß bereits 1947 James Hillier auf eine Kombination eines feinfokussierten Elektronenstrahles und der Probe ein Patent erteilt erhielt. 1949 bis 1951 haben R. Castaing und A. Guinier [61] ein Prototyp-Gerät geschaffen und unabhängig davon auch I. B. Borovskij [62], der sein Gerät 1953 bekanntgab. Seit dieser Zeit hat diese, anfanglich mehr akademisches Interesse als praktischen Nutzen bietende, Untersuchungstechnik einen rapiden Aufschwung erfahren, viele neue Möglichkeiten eröffnet und in den letzten Jahren auch beträchtliches kommerzielles Interesse hervorgerufen. Nach H. Malissa [63] ist der Elektronenstrahl nichts anderes als ein analytisches Reagens, das relativ sehr teuer, aber von vielen Vorteilen begleitet ist. Die Konzentration dieses Reagens heißt hier Beschleunigungsspannung und Stromstärke. Die Reinheit des Reagens muß hier mit den Fokussierungsmöglichkeiten und Monochromasie umschrieben werden.

Das Reaktionsbild oder Reaktionssignal heißt hier Impuls, Atommasse und Auflösungsvermögen sowie Bragg'sches Gesetz, Detektor und Zähleinrichtung.

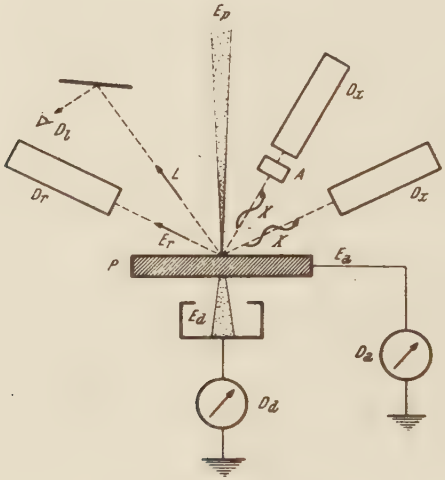


Abb. 26: Informationsmöglichkeiten aus den Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl - Probe

A Absorption, P Probe, E_p primärer Elektronenstrahl, E_r rückgestreute Elektronen, E_a absorbierte Elektronen, E_d durchgelassene Elektronen, X Röntgenstrahlung, L Lichtoptik und Kathodenlumineszenz, D Detektoren, D_r Scintillationszähler, D_a Amperometer, D_d Amperometer, D_x Proportionalszähler, D_l Photonendetektor.

Unter Elektronenstrahl-Mikroanalyse versteht man die Auswertung der aus den Wechselbeziehungen eines hochenergetischen, feingebündelten Elektronenstrahles mit der als

Antikathode dienenden Probe resultierenden, analytisch verwertbaren Signale. Die Informationsmöglichkeiten aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe nach [63] stellt die Abbildung 26 dar. Überall dort, wo die Kenntnis der räumlichen Verteilung von Elementen in einer Probe von Bedeutung ist, kann heute die Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit Erfolg eingesetzt werden, besonders dann, wenn die interessierende Oberfläche nur einige Mikrometer groß ist.

Prinzipiell bestehen alle Geräte für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse aus dem Analysenwertgeber (Elektronenquelle, Linsensysteme, Probe) und der Meßeinheit (Goniometer, Zählrohre, Verstärker, Oszillographen, Schreiber usw.). Diese Hauptteile sind je nach dem Hersteller entweder in einem kompakten Gesamtgerät untergebracht oder in Einzelgeräte aufgeteilt.

Die Röntgenstrahlung, die durch die beschleunigten Elektronen in dem bestrahlten Volumelement angeregt wird, ist aber keineswegs die Strahlung, die schließlich in die Meßeinheit gelangt. Wenn man Abbildung 27 betrachtet, sieht man recht klar, daß die Röntgenstrahlung noch über eine gewisse Strecke das Probenmaterial durchdringen muß, ehe sie über den Analysator-Kristall zum Detektor gelangt. So wird die in der Probe erzeugte Strahlung noch durch weitere Faktoren beeinflußt und zwar unter anderem

a) durch die Absorption im Probenmaterial selbst;

b) die angeregte kontinuierliche Strahlung verursacht zusätzlich Ionisation, die wieder zur Emmission charakteristischer Strahlung führen;

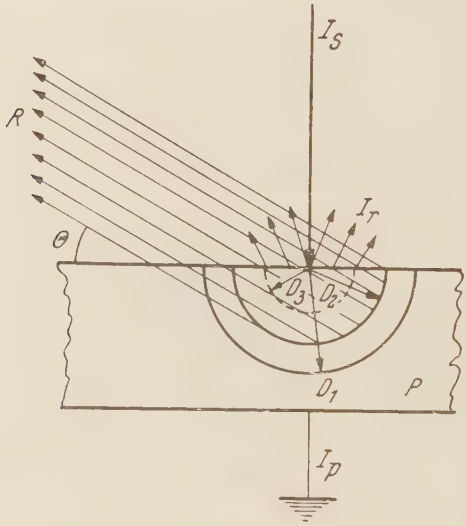


Abb. 27: Wechselwirkung Elektronen - Antikathodenmaterial [64]
D_1 Reichweite der Elektronen, D_2 kritische Reichweite, D_3 Rückstreubereich, I_s Strahlstrom, I_r rückgesteuerte Elektronen, P Probe, Θ Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung R, I_p Probenstrom

c) durch die charakteristische Strahlung anderer in der Probe enthaltener Elemente kann die charakteristische Strahlung des zu analysierenden Elementes nochmals angeregt werden, wenn die Wellenlänge dieser anregenden Strahlung dicht unter der Absorptionskante des analysier-

ten Elementes liegt. Dadurch wird die Intensität der emittierten charakteristischen Strahlung um einen gewissen Betrag zusätzlich verstärkt; man spricht von einer zusätzlichen Anregung durch Sekundärfluoreszenz.

Wie aus Abbildung 27 ersichtlich, werden diese Effekte der Absorption größer, je länger der Weg wird, den die Strahlung innerhalb der Probe zurücklegen muß, d. h. je kleiner der Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung ist. Die Größe der anzubringenden Korrekturen bezüglich der Absorption ist demnach auch von der Größe des Abnahmewinkels abhängig. Je größer der Abnahmewinkel, desto geringer wird zwar die Absorptionskorrektur, um so größer naturgemäß die Fluoreszenzkorrektur. Aus dieser Tatsache läßt sich auch die Vielfalt der Abnahmewinkel in den verschiedenen Geräten erklären, je nachdem, ob allzu große Absorptions- oder Fluoreszenzkorrekturen vermieden werden sollen.

6.2 Probenvorbereitung

Um in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse bei quantitativen Messungen höchste Genauigkeit zu erreichen, ist es nach [63] wünschenswert, alle störenden Einflüsse durch Unregelmäßigkeiten der Probenoberfläche auszuschalten. Der Einfluß der Beschaffenheit der Probenoberfläche wird umso stärker ausgeprägt, je kleiner der Abnahmewinkel der emittierten Röntgenstrahlung ist. Daher sollten die zu untersuchenden Pro-

ben nach Möglichkeit als Mikroschliff vorliegen. Da starkes Anätzen zum selektiven Herauslösen des einen oder anderen Probenelementes im Mikrobereich führen kann, waren die zur Analyse verwendeten Proben nicht geätzt. Nach dem Schleifen auf nassem Wege mit Papier der Körnung 600, um die ursprüngliche Ätzung zu entfernen, wurden die Proben mit Diamantpaste der Körnungen 7 mü und 1,25 mü vorpoliert und kurzzeitig auf Samt mit Tonerde Nr. 3 fertigpoliert.

6.3 Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen bei der vorliegenden Arbeit wurde der französische Elektronenstrahl-Mikroanalysator Modell CAMECA 46 MS verwendet. Dieses Gerät besitzt die Möglichkeit der Punktanalyse und des Scanning, wie die Methode des Abtastens der Probe durch den Elektronenstrahl genannt wird. Für Übersichtsanalysen und rasche Lokalisierung interessanter Stellen auf der Probenoberfläche leistet das Scanning ausgezeichnete Dienste, doch für exakte quantitative Analysen ist die Durchführung der Punktanalysen nötig.

Die Bildtafel 26 zeigt den Elektronenstrahl-Mikroanalysator CAMECA 46 MS. Der in der Elektronenkanone aus dem als Kathode dienenden etwa 10 µm dicken Wolframdraht erzeugte Elektronenstrahl wird mit Hilfe von zwei elektromagnetischen Linsen fokussiert und trifft auf die als Antikathode

dienende Probe auf. Mittels beider Linsen und mehrerer in den Strahlengang eingesetzter Blenden wird der Elektronenstrahl auf den gewünschten Durchmesser (etwa 1 µm) fokussiert. Um die Probenoberfläche während der Analyse betrachten zu können, ist in die Objektivlinse ein Auflicht-Mikroskop miteinkonstruiert. Das ermöglicht die Direktbeobachtung jeder beliebigen Probenstelle während der Analyse. Der Abnahmewinkel des CAMECA 46 MS ist 18°.

Von den bei 200 °C diffusionsgeglühten Silberloten und Silber-Kupfer-Legierungen mit Zinnüberzug sowie von den bei 300 °C mit flüssigem Zinn überzogenen Lötverbindungen aus Silberloten wurden jeweils diejenigen Proben zur Elektronenstrahl-Mikroanalyse ausgewählt, die 10 Minuten Glühzeit bzw. 10 Minuten Tauchzeit erfahren haben. Mit Rücksicht auf das Lot 3 wurde diese einheitliche Glüh- bzw. Tauchzeit von 10 Minuten gewählt. Dieses Lot hat bei kleineren Tauchzeiten schmale Übergangsschichten, die die Analysengenauigkeit mit dem Elektronenstrahl herabsetzen würden.

Mittels Punktanalyse wurde die Zusammensetzung der von Fall zu Fall auftretenden harten Übergangsschicht und der Gefügebestandteile der Silberlote quantitativ bestimmt. Die Strahlspannung betrug 20 kV. Für die Elemente Kupfer und Zink diente Kα-Strahlung während für die Elemente Zinn, Silber und Cadmium die Lα-Strahlung verwendet wurde. Den Prozentgehalt (Gewichtsprozent) jedes untersuchten Elements erhält man durch Vergleich der Impulsraten einer Reinst-

standardprobe des betreffenden Elementes mit der Impulsrate an der analysierten Probenstelle und die Absorptionseffekte wurden durch die Korrekturrechnung nach R. Theisen [65] berücksichtigt.

Eine qualitative Flächenanalyse in der Übergangsschicht des diffusionsgeglühten zinnüberzogenen 4-Stoff-Silberlotes 1 wurde nach dem Prinzip des halbelektronischen Abtastens der Probe durchgeführt. Die ausgewählte Fläche enthielt einen primären Kristall des Lotes mit dem gebildeten harten Rand.

Bei dem Prinzip des halbelektronischen Abtastens der Probe wurde die Probe durch zwei verschiedene Mechanismen abgetastet. Der Elektronenstrahl wird in Y-Richtung auf der Oberfläche der Probe um einen Betrag von etwa 100 mü schnell hin und her geschwenkt. Die Bildpunkte der so beschriebenen Linie liegt in erster Näherung auf dem Roland-Kreis des Spektrometers und zwar senkrecht zu dessen Ebene. Der Probenhalter mit der Probe führt gleichzeitig in X-Richtung dazu eine mechanische Hin- und Herbewegung aus. Dadurch kann der Elektronenstrahl eine bestimmte Fläche der Probe abtasten, ohne die Fokussierungsbedingung für das Spektrometer über ein tragbares Maß hinaus zu verletzen. Synchron mit dem Elektronenstrahl des Mikroanalysators werden die dabei angeregten Röntgenimpulse auf dem Bildschirm eines Oszillographen so abgebildet, daß sich ihre Dichte pro Flächeneinheit je nach der Konzentration des analysierten

Elementes ändert. Man erhält so auf einer photographischen Platte ein flächentreues Konzentrationsverteilungsbild des betreffenden Elementes. Mittels einer Polaroid-Kamera vom Typ OSCILLOPHOT wurde jeweils das Oscillographenbild auf positiv/negativ Film aufgenommen.

Elektronenstrahl-Linienanalysen nach Zinn und Zink wurden bei den mit flüssigem Zinn bei 300 °C überzogenen Lötverbindungen durchgeführt. Anlaß zu diesen zusätzlichen qualitativen Analysen gaben die vorangegangenen quantitativen Punktanalysen bei diesen Fällen, wobei mehrere aneinander liegenden harten Phasen mit fast konstantem Kupfergehalt aber mit wechselnden Zinn-, Zink- und Silbergehalten gefunden wurden. Bei diesen Linienanalysen wurden die Zinn- und Zinkgehalte gleichzeitig mit dem Schreiber registriert. Wegen des sehr geringen Silbergehaltes wurde keine Linienanalyse nach Silber durchgeführt.

6.4 Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Elektronenstrahl-Punktanalyse in der harten Übergangsschicht im Fall der Silberlote sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt. Sowohl bei den bei 200 °C diffusionsgeglühten Silberloten mit Zinnüberzug als auch bei den bei 300 °C mit flüssigem Zinn überzogenen Lötverbindungen kommen als harte Übergangsschichten quaternäre Phasen vor. Diese quaternären Phasen sind aus

den Elementen Zinn, Kupfer, Zink und Silber zusammengesetzt.

Nach dem Diffusionsglühen bei 200 °C (Tabelle 4) kommt bei allen untersuchten Loten fast dieselbe Phase mit nur einer kleinen Variation (etwa 1 bis 3 Gew.%) des geringen Silbergehaltes vor.

Weder beim Diffusionsglühen noch beim Tauchüberziehen nimmt das Element Cadmium des 4-Stoff-Silberlotes 1 bei der Bildung der harten Übergangsschicht teil. Diese Tatsache wird bestätigt, wenn wir die Gefügeanalyse dieses Lotes in der Bildtafel 28 und den Mechanismus zur Bildung der harten Übergangsschicht (-in diesem Fall in Abschnitt 5.3 dieser Arbeit) nachsehen. Die harte Übergangsschicht kommt in diesem Fall durch Diffusion des Zinns in die cadmiumfreien Primärkristalle dieses Lotes zustande. Nach Ergebnissen der Elektronenstrahl-Flächenanalyse in der Übergangsschicht dieses Lotes (Bildtafel 29, die später in diesem Abschnitt behandelt wird,) liegt Cadmium wahrscheinlich als eine feste Phase mit Silber in der Restmasse.

Nach dem Überziehen der Lötverbindungen mit flüssigem Zinn bei 300 °C konnte man drei verschiedene quaternäre Phasen mittels Elektronenstrahl-Punktanalyse deutlich erkennen (Tabelle 5). Bei den Lötverbindungen mit den Loten 1 und 2 konnte man die vorher erwähnte quaternäre Phase aus Tabelle 4 wieder finden (1a und 2a in der Tabelle 5). Der Zinkgehalt

dieser Phase war allerdings etwas kleiner. Die zweite gefundene Phase (in diesem Fall 1b, 2b und 3b in der Tabelle 5) hat noch weniger Zink und Silber als die erste. Der Zinngehalt war etwa um das fünffache gestiegen, aber der Kupfergehalt blieb fast konstant. Die dritte gefundene Phase 3a kam bei den Lötverbindungen mit dem Lot 3 vor. Sie hat derart geringe Zink- und Silbergehalte (kleiner 1%), daß man sie als eine binäre (Cu-Sn)-Phase betrachten kann.

Diese drei harten Phasen waren so aneinander angeordnet, daß die zink- und silberärmste Phase dem Reinzinn am nächstliegendsten war. Die Elektronenstrahl-Linienanalyse von Zink und Zinn bei den drei Lötverbindungen (Bildtafeln 30, 31 und 32) veranschaulichen das Wechselspiel dieser Elemente in den Analysenstrecken. Die Phasen 1a bis 3a und 1b bis 3b sind in den Bildtafeln 30 bis 32 eingezeichnet. Die Anordnung der drei Phasen, die der Farbe nach kaum untereinander zu unterscheiden waren, konnte man an Hand der selektiven Auflösung des Zinks und des Silbers in Anlehnung an die Arbeiten von C. H. Ma und R. A. Swalin [66] und J. D. Harrison und C. Wagner [67] erklären. Es wird bei der Besprechung der Versuchsergebnisse im Abschnitt 8 über diese selektive Auflösung des Zinks und Silbers durch flüssiges Zinn eingehend behandelt.

Die Gefügeanalysen der untersuchten Silberlote mit den Gefügebildern sind in der Bildtafel 28 zusammengestellt. Im

Tabelle 4: Elektronenstrahl-Punktanalyse bei den bei 200 °C diffusionsgeglühten Silberloten mit Zinnüberzug

Silberlot Gew.%					Analyse d. harten Übergangsschicht Gew.%			
Bez.	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Cu	Zn	Ag
1	30	28	21	21	10,5	42,4	44,9	3,2
2	25	41	34	--	13,8	41,7	44,7	1,9
3	5	55	40	--	10,3	47,2	46,5	0,9

Tabelle 5: Elektronenstrahl-Punktanalyse bei den bei 300 °C mit flüssigem Zinn überzogenen Lötverbindungen

Silberlot		Analyse der harten Übergangsschicht Gew.%			
		Sn	Cu	Zn	Ag
1	a	10,9	42,8	38,2	2,9
	b	45,6	45,7	7,6	0,9
2	a	12,4	42,5	38,5	2,3
	b	47,0	44,7	8,1	0,8
3	a	56,2	43,1	0,7	0,4
	b	46,2	48,3	7,1	0,8

Abschnitt 5.3 waren diese Gefügebilder näher erläutert.

Die Bildtafel 29 stellt eine Elektronenstrahl-Flächenanalyse von der Verteilung der Elemente Kupfer, Zink, Zinn, Silber und Cadmium in der Übergangsschicht des diffusionsgeglühten Silberlotes 1 mit Zinnüberzug dar. Die Bildung der harten Übergangsschicht in diesem Fall kann man an Hand des Mikrobildes und der Elementenverteilungsbilder deutlich rekonstruieren. Das Mikrobild stellt bei etwa tausendfacher Vergrößerung einen Ausschnitt der Übergangsschicht nach dem Diffusionsglühen des Silberlotes 1 mit Zinnüberzug dar. Die Glühzeit betrug in diesem Fall 10 Minuten. In der Mitte des Mikrobildes ist ein Primärkristall des Lotes (dunkel), der einen durch Diffusion des Zinn entstandenen hellen harten Rand aufweist. Dieser harte Rand ist die in Tabelle 4 schon erwähnte quaternäre (Ag-Cu-Sn-Zn)-Phase mit etwa 10 Gew.% Zinn. Am rechten Rand, aber auch am linken unteren Rand des Mikrobildes sind ebenfalls kleinere Flächen dieser quaternären Phase zu sehen. Der hohe Anteil an Kupfer und Zink in dieser Phase mit 42 bzw. 45 Gew.% ist deutlich in den Verteilungsbildern zu sehen. Wie schon in Abschnitt 6.3 erwähnt, wird bei der Flächenanalyse mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator der Elektronenstrahl eine bestimmte Fläche der Probe abtasten. Synchron mit dem Elektronenstrahl des Mikroanalysators werden die dabei angeregten Röntgenimpulse auf dem Bildschirm eines Oscillographen so abgebildet, daß ihre Dichte pro Flächeneinheit je nach der Konzentration des analysierten

Elementes sich ändert. Man erhält so auf einer photographischen Platte ein flächengetreues Konzentrationsverteilungsbild des betreffenden Elementes, das von weiß auf schwarz nach der Reproduktion auf Papier je nach der Höhe der Anteile sich verändert. Der geringe Zinngehalt von 10 Gew.% ist noch im Verteilungsbild nach Zinn (rechts oben in der Bildtafel) zu erkennen. Der ganz geringe Silbergehalt von 3 Gew.% kommt nur sehr schlecht zur Deutung. Interessant ist es zu erwähnen, daß Zinn als fast reines Zinn in der Umgebung des Primärkristalls vorliegt, während Silber und Cadmium als eine feste Phase vorkommen (siehe Deckung der Verteilungen von Ag und Cd in Bildtafel 29). Die Ergebnisse der Elektronenstrahl-Punktanalyse in der harten Übergangsschicht im Fall der bei 200 °C diffusionsgeglühten Silber-Kupfer-Legierungen sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt. Danach käme bei den übereutektischen (silberreicheren) Legierungen 4 und 5 eine ternäre (Ag-Cu-Sn)-Phase mit 19 bis 21 Gew.% Sn, 2 Gew.% Cu und 72 bis 76 Gew.% Ag in Frage und bei den untereutektischen (kupferreicheren) Legierungen 7 und 8 wäre eine ternäre (Ag-Cu-Sn)-Phase mit 34 bis 39 Gew.% Sn, 59 bis 60 Gew.% Cu und 2 Gew.% Ag möglich. Die kompakte harte Übergangsschicht bei der eutektischen Legierung 6 ist ein Nebeneinander-Existieren der obigen zwei ternären (Ag-Cu-Sn)-Phasen.

Tabelle 6: Elektronenstrahl-Punktanalyse bei den bei 200 °C diffusionsgeglühten Ag-Cu-Legierungen mit Zinnüberzug

	Analyse der harten Übergangsschicht Gew.%		
Ag-Cu-Legg.	Sn	Cu	Ag
4	19	2	73
5	20	2	76
6	21	2	72
	39	59	2
7	35	60	2
8	34	60	2

7. Aufbau der harten Übergangsphasen

Der Aufbau der an Hand der Elektronenstrahl-Mikroanalyse festgestellten harten Übergangsphasen näher kennenzulernen, war das Hauptziel dieser Untersuchung. Wie schon erwähnt, waren alle diese harten Phasen bei den Silberloten quaternär zusammengesetzt. Während der Kupfergehalt dieser Phasen zwischen 40 und 50 Gewichtsprozent blieb, wechselten in erster Linie die Zink- und Zinngehalte, wie aus den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen ist.

In dem geringen Silbergehalt waren auch merkliche Schwankungen festzustellen. Es war leider keine brauchbare Information über quaternäre (Ag-Cu-Sn-Zn)-Legierungen aus der Literatur zu entnehmen. Wegen dieser Tatsache und unter Vernachlässigung des geringen Silbergehaltes wurde das ternäre System Cu-Sn-Zn zur näheren Deutung der harten Übergangsphasen herangezogen. Isotherme Schnitte Schnitte dieses Systems bei 300, 200 °C und bei Zimmertemperatur hätten uns brauchbare Information bezüglich des Gefügeaufbaus dieser harten Phasen geliefert. In der Literatur kamen aber nur Teildiagramme dieses Systems vor und zwar nur für die Zinnmessinge interessierende Kupferecke dieses Systems. Das Teildiagramm nach H.U. Doliwa [68] sowie das Teildiagramm nach C. S. Smith [69] erweitert zur Auftragung der nach der Elektronenstrahl-Mikroanalyse festgestellten harten Übergangsphasen sind in den Abbildungen 28 und 29 zu sehen. Bei dieser Auftragung sind die nach dem Diffusionsglühen festgestellten Phasen mit dem Buchstaben D und die nach dem Tauchüberziehen festgestellten Phasen mit dem Buchstaben T gekennzeichnet. Alle diese Phasen fallen außerhalb des von [69] angegebenen Teildiagramms in Abbildung 29. Zwei der nach dem Tauchüberziehen festgestellten harten Phasen und alle drei der nach dem Diffusionsglühen festgestellten harten Phasen können im Schaubild des Gefügeaufbaues bei 500 °C nach [68] im γ - Gebiet aufgetragen werden (Abb. 28). Nach [68] wird der γ-freie Phasenraum bei 200 °C oder bei Raumtemperatur noch weiter eingeengt. Demnach konnte man mit Sicherheit

erwarten, daß diese fünf aufgetragenen Phasen im spröden γ-Gebiet des Cu-Sn-Zn-Systems liegen.

Nach Lüder [4] sind Dreistoff-Legierungen aus Kupfer, Zink und Zinn als Abkömmlinge der Messinglote anzusehen. Lote auf Basis Cu-Zn-Sn werden in der älteren Literatur in größerer Zahl erwähnt. Sie wurden verwendet, wenn der Schmelzpunkt der binären Messinglote zu hoch war, und da ihre Farbe der des Stahles glich, benutzte man sie für diese Werkstoffgruppe sofern an die Lötstelle keine wesentlichen Ansprüche in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften gestellt wurden [4]. Sterner-Rainer [70] gibt eine Zusammenstellung derartiger Lote, die zwischen 40 und 58 Gewichtsprozent Kupfer sowie 4 bis 14 Gewichtsprozent Zinn enthalten. Die Liquiduspunkte gehen bis auf 790 °C herab. Diese Senkung des Schmelzpunktes wird mit einer gesteigerten Sprödigkeit bei gleichzeitigem Absinken der Zugfestigkeit erkauft. Aus diesem Grunde sind diese Lote heute nicht mehr im Gebrauch [4].

Das Zustandsdiagramm Cu-Zn nach Hansen und Anderko [71] ist in der Abbildung 30 dargestellt. Die drei technisch bedeutenden Phasen der Cu-Zn-Messinge sind die α-, β- und γ-Phasen. Schlechte Verformungseigenschaften besitzt nur die spröde γ-Phase. Sie tritt nach dem Zustandsdiagramm bei Raumtemperatur erst bei Cu-Gehalten unterhalb 50 Gew.% auf; durch Zusätze weiterer Legierungskomponen-

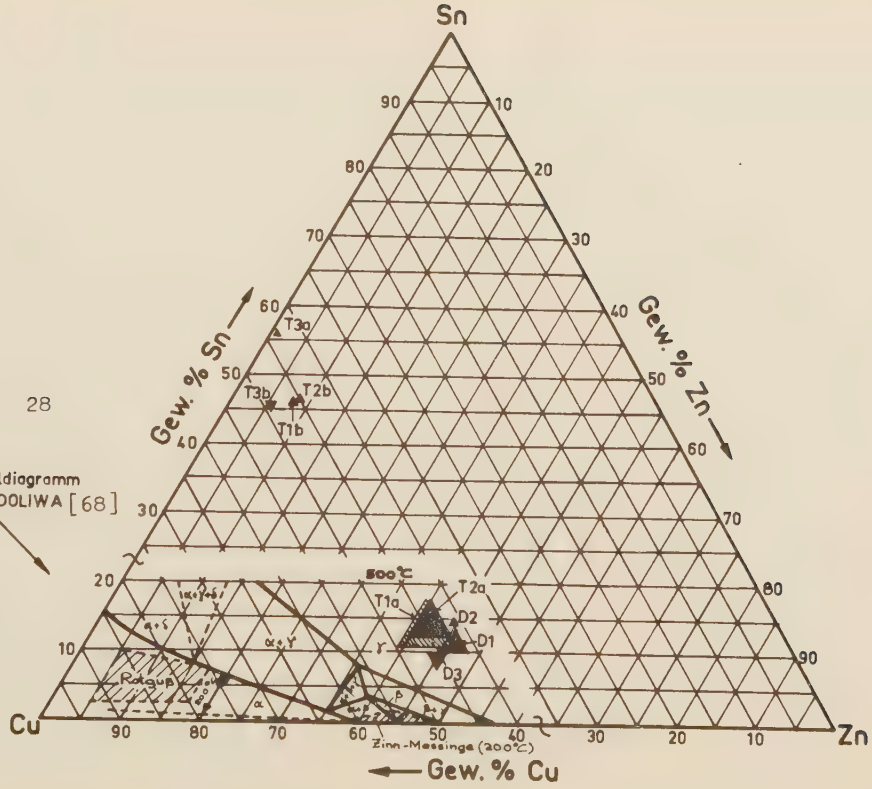


Abbildung 28

Ternäres Teildiagramm nach H. U. DOLIWA [68]

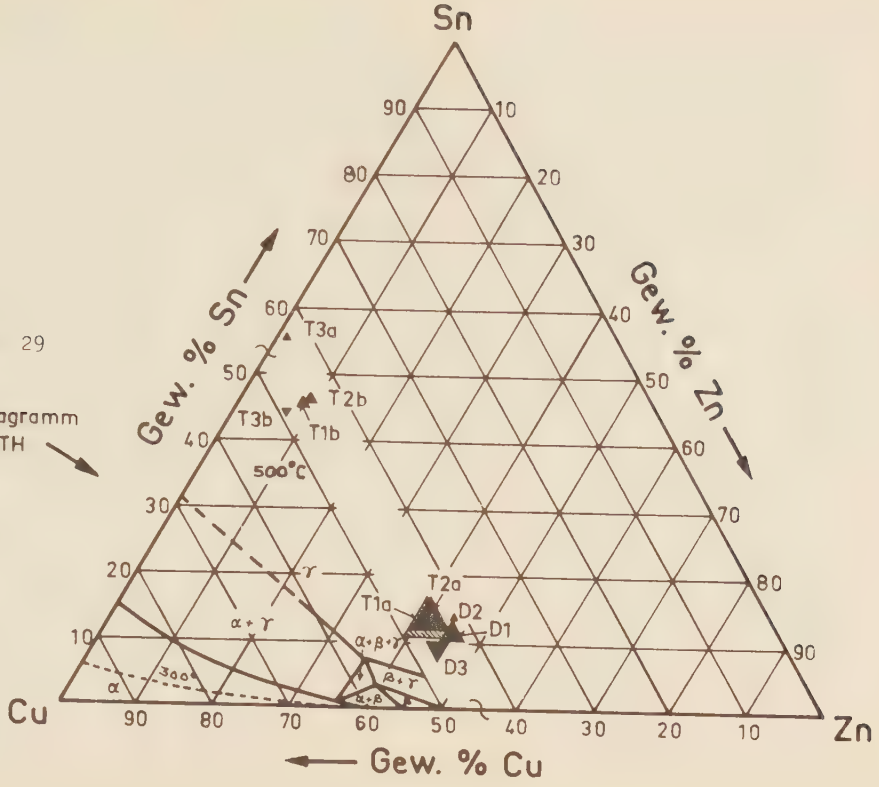


Abbildung 29

Ternäres Teildiagramm nach C.S. SMITH [69]

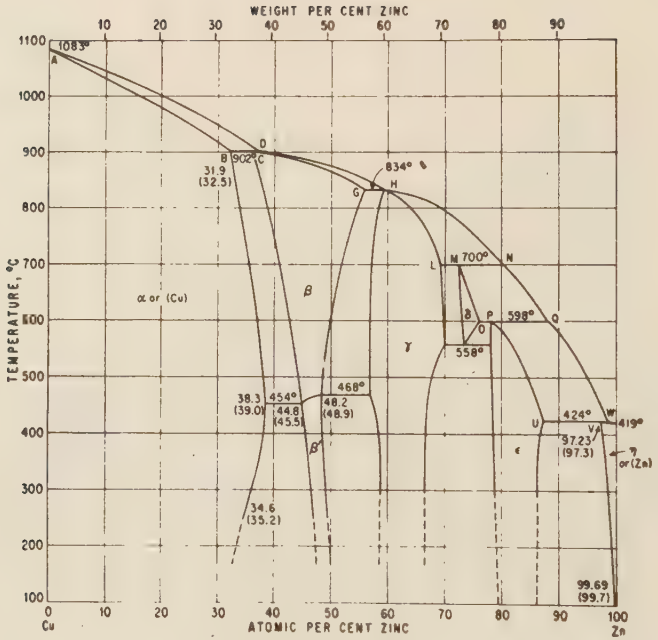


Abb. 30: Zustandsdiagramm Cu-Zn [71]

ten kann ihr Existenzbereich in Richtung höherer Kupfergehalte verschoben werden. Diese Wirkung der Zusatzelemente kennzeichnet man annähernd nach Guillet (Tab.7) durch den Gleichwertigkeitskoeffizienten t, wenn 1% dieses Elementes den gleichen Gefügebau hervorruft wie t% Zink, wobei die Gesamtlegierung gleich 100% gesetzt wird. Die Tabelle 7 gibt für die wichtigsten bei der Herstellung der Sondermessinge in Frage kommenden Elemente den Gleich-

wertigkeitskoeffizienten wieder.

Tabelle 7: Gleichwertigkeitskoeffizienten nach Guillet [59]

Element	Ni	Mn	Fe	Pb	Sn	Al	Si
t	−1,3	0,5	0,9	1	2	6	10

Bedeutet A den analytisch feststellbaren wirklichen Kupfergehalt der Legierung, a die Menge des hinzugefügten Elementes mit dem Gleichwertigkeitskoeffizienten t, so ergibt sich der scheinbare, aus dem Schliffbild abschätzbare Kupfergehalt X aus der Formel:

$$X = \frac{100\,A}{100 + a(t-1)} \quad [\%\ \mathrm{Cu}]. \qquad (1)$$

Durch Zulegieren von Zinn wird die γ-Phase bereits bei hochkupferhaltigen Messingen erreicht, wie die ternären Teildiagramme des Systems Cu-Sn-Zn in den Abbildungen 28 und 29 recht deutlich zeigen. Diese Tatsache liefert einen wichtigen Anhaltspunkt zum näheren Kennenlernen der harten Übergangsschichten in diesem Fall, zumal die zur Bildung dieser harten Übergangsschichten verantwortlichen Primärkristalle der Lote unter Vernachlässigung des sehr geringen Silbergehaltes (Bildtafel 28) β-Messinge sind.

Die zwei ternären (Ag-Cu-Sn)-Phasen, die als harte Übergangsschichten bei den bei 200 °C diffusionsgeglühten Ag-Cu-Legierungen mit Zinnüberzug vorkamen, können aber leicht identifiziert werden. In der Abbildung 31 der (Ag-Cu-Sn)-Schmelzgleichgewichte nach Gebhardt und Petzow [72] ist die im Fall der übereutektischen Ag-Cu-Legierungen ge-

fundene ternäre (Ag-Cu-Sn)-Phase, Tabelle 6 (20 Sn- 2 Cu - 76 Ag), die ε'-Phase (Bezeichnung nach [72]) und im Fall der untereutektischen Ag-Cu-Legierungen gefundene ternäre (Ag-Su-Sn)-Phase, Tabelle 6 (38 Sn - 60 Cu - 2 Ag), die ebenfalls bei [72] bezeichnete ε_1-Phase.

Die hohe Härte der ε'-Phase bzw. ε_1-Phase ist verständlich, wenn man die Strukturen dieser Phasen in den binären Systemen Ag-Sn und Cu-Sn betrachtet. Nach [71] ist die ε'-Phase im System Ag-Sn eine rhombisch verzerrte, hexagonal dichtest gepackte Überstrukturphase mit 4 Atomen in der Elementarzelle, während die ε_1-Phase im System Cu-Sn eine hexagonal dichtest gepackte Überstrukturphase mit 64 Atomen in der Elementarzelle ist. Eine Überstrukturphase zeichnet sich bekanntlich durch ihre hohe Härte, Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul aus.

7. 1 Herstellung der harten Übergangsphasen nach den Ergebnissen der Mikroanalyse

Trotz Atomnummer-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrekturen gelingt es nicht,bei den Mehrstoffsystemen eine hundertprozentige Analyse mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator zu erhalten. Eine Nachschmelzung der festgestellten harten Übergangsphasen konnte daher nur in Anlehnung an diese Werte gemacht werden. Zur Herstellung der harten Phasen

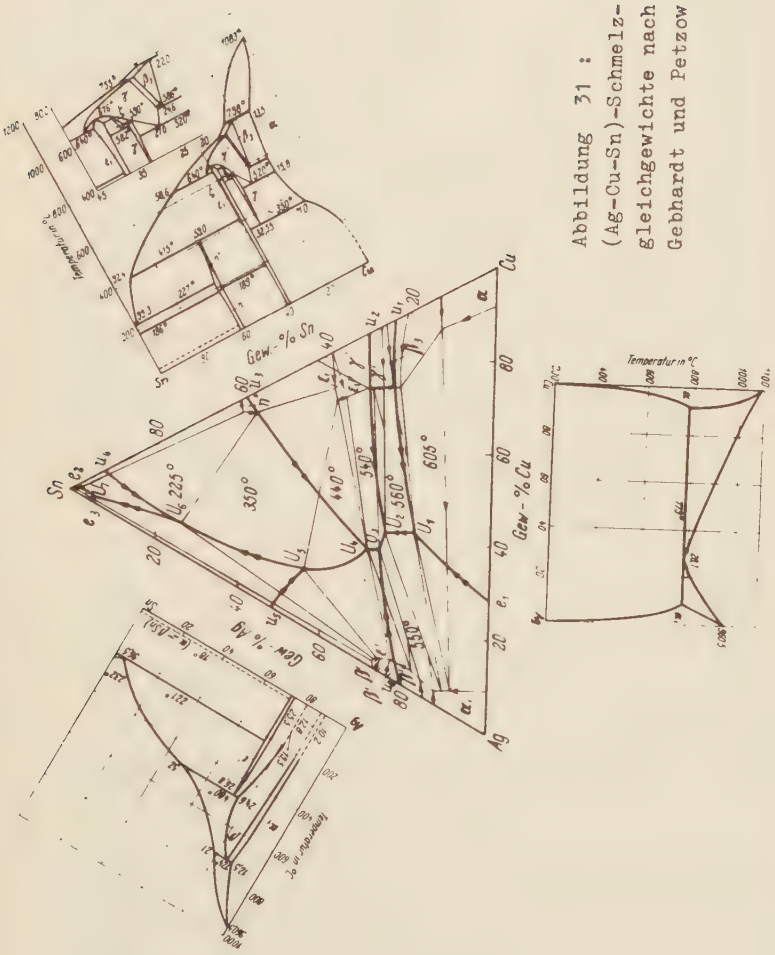


Abbildung 31 :
(Ag-Cu-Sn)-Schmelzgleichgewichte nach Gebhardt und Petzow [72]

wurden daher die fünf quaternären Legierungen gewählt, die in der Tabelle 8 angegeben sind. Die quaternären Legierungen Q1 bis Q3 waren in Anlehnung an die Elektronenstrahl-Mikroanalyse der harten Übergangsschicht bei den bei 200 °C diffusionsgeglühten Silberloten mit Zinnüberzug angesetzt. Die Kupfer- und Zinkgehalte der quaternären Legierung Q2 wurden jedoch etwas variiert, um die Streubreite der ähnlichen quaternären Phase in diesem Fall abzuschätzen. Die quaternären Legierungen Q4 und Q5 wurden in Anlehnung an die zusätzlich in der harten Übergangsschicht gefundenen Phasen angesetzt, die nach dem Überziehen von Lötverbindungen aus denselben Silberloten mit flüssigem Zinn bei 300 °C vorkamen. Eine Nachschmelzung der zwei ternären (Ag-Cu-Sn)-Phasen nach der Tabelle 6 wurden nicht unternommen, da sie durch die Arbeit von Gebhardt und Petzow [72] identifiziert werden konnten.

Tabelle 8: Herstellung der harten Übergangsphasen nach den Ergebnissen der Mikroanalyse

Bezeichnung der quaternären Legierung	Gew.% Sn	Cu	Zn	Ag
Q 1	10,0	42,0	45,0	3,0
Q 2	14,0	37,0	47,0	2,0
Q 3	10,0	45,0	44,0	1,0
Q 4	46,0	46,0	7,0	1,0
Q 5	56,0	43,0	0,5	0,5

7.2 Ausgangsmaterial und Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der quaternären Legierungen lagen Zinn, Kupfer und Zink in p.a.-Qualität und Feinsilber von Degussa vor. Es wurden jeweils 10 g von jeder Legierung eingewogen. Die eingewogenen Mengen wurden in Porzellan-Tiegeln unter einer Flußmitteldecke in einem vorgeheizten Ofen bei 550 °C Ofentemperatur eingeführt. Als Flußmittel diente ein Flußmittel nach DIN 8511 - Typ F - SH 1 bestehend aus Kaliumtetraborat ($K_2B_4O_7$), Kaliumborfluorid (KBF_4) und Kaliumbifluorid (KHF_2) für Hartlote mit einem Wirkbereich zwischen 500 und 800 °C. Bei jeder Legierung wurde der Tiegel mit Inhalt zwischen 550 und 650 °C für 30 Minuten gehalten und dann die Temperatur bis 800 °C in Abständen von etwa 15 Minuten stetig erhöht. Zwischen 700 und 750 °C wurde ein vollständiges Schmelzen bei allen Legierungen beobachtet. Bei 800 °C wurde jede Schmelze 5 Minuten lang gehalten, danach der Tiegel mit Inhalt vom Ofen herausgenommen und auf einer Asbestplatte bis auf Raumtemperatur an der Luft abgekühlt. Die Abkühlzeit betrug für jede Schmelze etwa 30 Minuten.

Angefangen ab etwa 650 °C war bei jeder Schmelze eine merkwürdige Bläschen-Entwicklung von der Schmelze her durch das Flußmittel beobachtet. Diese Bläschen explodierten an der Grenze Flußmittel/Atmosphäre , wobei violettfarbige Flämmchen zustande kamen. Da eine nachträgliche

chemische Analyse eine Zinkverdampfung ausschließen konnte, liegt die Vermutung nahe, daß es Wasserstoff-Bläschen sein konnten, die durch Dissoziation von Fluor-Wasserstoff-Verbindungen in Flußmittel entstanden. Nach [4] liegt die Zündtemperatur des Wasserstoff-Luftgemisches bei 630 °C und der Explosionsbereich dieses Gemisches ist 4,1 bis 75 Vol.%. Die Frage nach der Herkunft dieses Wasserstoffes kann man nicht einwandfrei beantworten. Durch eine Art katalytischer Wirkung könnten diese Legierungen vielleicht auch vom Kristallwasser des Flußmittels den Wasserstoff abspalten. Eine gesonderte Untersuchung, die aber nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, dürfte diesen Fragenkomplex gegebenenfalls lösen.

7.3 Gefügeuntersuchung

Für die Gefügeuntersuchung der hergestellten quaternären Legierungen wurde kleine Stücke dieser Legierungen im Gießharz wie vorher in dieser Arbeit kalt eingebettet. Nach dem Naßschleifen auf Papieren der Körnungen 220, 320, 400 und 600 wurden die Schliffe mit Diamantpaste vor- und fertigpoliert. Es stellte sich heraus, daß nur zwei der insgesamt fünf hergestellten Legierungen mikroskopisch homogen waren. Um Gleichgewichtsstörungen als mögliche Ursache der Heterogenität auszuschließen, wurden zusätzlich Homogenisierungsglühungen durchgeführt. Für diesen Zweck wurden kleine Stücke von jeder Legierung in Pyrexglas-Ampullen

unter Luft mit geringem Unterdruck versiegelt. Es wurden zwei verschiedene Glüntemperaturen gewählt. Für die in Anlehnung an die Mikroanalyse der diffusionsgeglühten Loten nachgeschmolzenen Legierungen (Q1, Q2 und Q3) betrug die Glühtemperatur 200 °C, während Q4 und Q5 bei 300 °C geglüht wurden. Q4 und Q5 waren in Anlehnung an die nach dem Überzienen der Lötverbindungen mit flüssigem Zinn zusätzlich gefundenen harten Übergangsschicht nachgeschmolzen. Die Glühzeit betrug 300 Stunden für die beiden Gruppen. Die Bildtafel 33 veranschaulicht die Gefügebilder der quaternären Legierungen Q1, Q2 und Q3 in dem unbehandelten Zustand, sowie nach der Homgenisierungsglühung bei 200 °C während 300 Stunden. Die Homogenität der Legierungen Q1 und Q3 sowohl in dem unbehandelten Zustand als auch nach der Homogenisierungsglühung ist recht deutlich in dieser Bildtafel zu sehen. Die Legierung Q2 behält nach wie vor ihre Heterogenität. Mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse konnte man die Korngrenzensubstanz bei der unbehandelten Legierung Q2 als fast reines Zinn identifizieren. Die Primärkristalle dieser Legierung hatten annähernd dieselbe Zusammensetzung wie die homogenen Legierungen Q1 und Q3. Mikrohärtemessungen unterstützten diese Tatsache. Die homogenen Legierungen Q1 und Q3 hatten mittlere Mikrohärtewerte ($HV_{0,015}$) von 601 bzw. 618 kp/mm^2,während die Primärkristalle der heterogenen Legierung Q2 eine mittlere Mikro-

härte von $HV_{0,015}$ = 620 kp/mm^2 besaß. Nach der Glühbehandlung hat die lamellare Korngrenzensubstanz bei Q2 eine mehr rundliche Form angenommen, wie man in der Bildtafel 33 feststellen kann.

Die Legierungen Q4 und Q5 bleiben, wie man in der Bildtafel 34 sieht, auch nach der Homogenisierungsglühung heterogen. In diesem Fall sind aber die drei Phasen der unbehandelten Proben nach der Glühung zwei Phasen geworden. Die nach der Glühbehandlung verschwundene Phase war die weiche Korngrenzensubstanz der unbehandelten Legierung (schwarzgeätzt in den linken Bilden der Bildtafel 34).

Wenn man die geringen Zink- und Silbergehalte der Legierungen Q4 und Q5 außer acht läßt, fallen diese Legierungen im binären System Cu-Sn (Abb. 32) zwischen die Eta- und Epsilon-Phasen. Nach Hansen [73] verläuft die peritektische Reaktion bei 415 ^{o}C auch bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze infolge Bildung von Umhüllungen der Epsilon-Kristalle durch Kristalle der sich bildenden Eta-Phase nur sehr unvollständig. Die dadurch bedingten starken Gleichgewichtsstörungen lassen sich nur durch sehr langes Glühen zum Verschwinden bringen. Aus diesem Grunde wird die eutektische Kristallisation auch in Legierungen mit weniger als 61 Gew.% Sn beobachtet, die im Gleichgewicht kein freies Zinn enthalten [73].

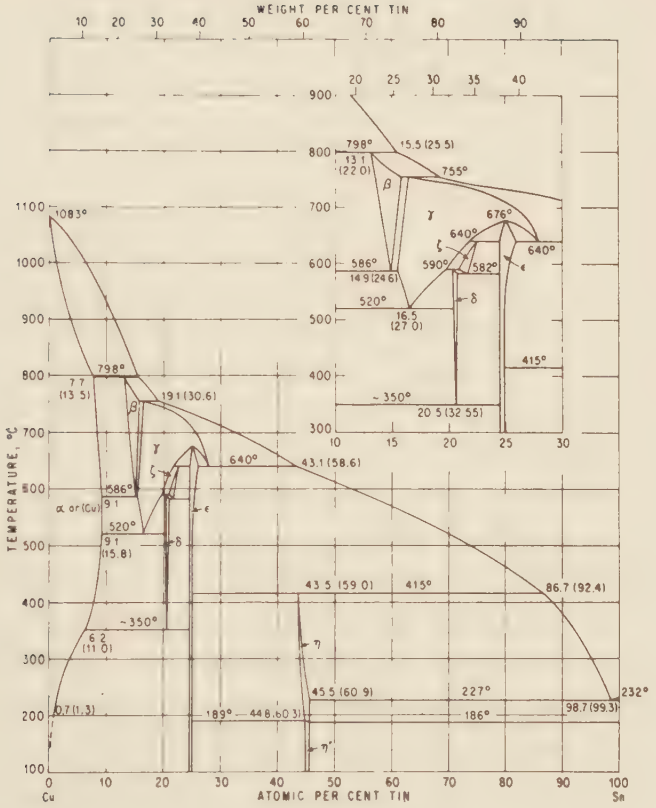


Abbildung 32: System Cu-Sn [71]

Die weiche Korngrenzensubstanz der unbehandelten Legierungen Q4 und Q5 (schwarzgeätzt in Bildtafel 34) dürfte demnach der eutektischen Kristallisation entsprechen. Nach der Homogenisierungsglühung war diese

weiche Korngrenzensubstanz sowohl in Q4 als auch in Q5 verschwunden (Bildtafel 34). Ein weitgehender Homogenisierungseffekt wurde in unserem Fall durch das Glühen bei 300 °C während 300 Stunden erreicht, der aber kein vollständig homgenes Gefüge ergab. Jedoch ist das Verhältnis zwischen den beiden Phasen, die wir als die Epsilon- und Eta-Phasen im System Cu-Sn-Zn vermuten durften, für die beiden Legierungen Q4 und Q5 etwa gleich geworden. Hierbei ist die umhüllende Eta-Phase flächenmäßig viel größer als die etwas dunklere Epsilon-Phase. Wenn man eine ungenügend lange Glühzeit für die Beseitigung von Gleichgewichtsstörungen, gekoppelt mit den möglichen Fehlergrenzen der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, aber auch den negativ auswirkenden Verschiebungen der Anteile an den betreffenden Elementen beim Ansetzen der Legierungen Q4 und Q5 in Erwägung zieht, könnte man diese quaternären Legierungen als eine Eta-Phase im System Cu-Sn-Zn betrachten, die wohl in Abbildung 29 und 30 eingetragen werden, aber nicht mit Bestimmtheit als Eta-Phase bezeichnet werden kann, weil ein vollständiges System Cu-Sn-Zn fehlt.

7.4 Strukturuntersuchung

Die mikroskopisch homogenen Legierungen Q1 und Q3 wurden zur Bestimmung der Struktur mittels röntgenographischer Feinstrukturanalyse herangezogen, da

nähere Kenntnisse über harte quaternäre Phasen der Gattung Ag-Cu-Sn-Zn fehlten.

Unter Vernachlässigung des Silbergehaltes von 1 bis 3 Gew.% fallen diese Legierungen Q1 und Q3 in das γ-Gebiet des in Abbildung 2o dargestellten ternären Teilsystems Cu-Sn-Zn nach Doliwa [68]. Über die Natur dieser γ-Phase liegt lediglich eine Vermutung von Smith [69] vor. Er betrachtet dieses γ-Gebiet als eine lückenlose Reihe fester Lösungen zwischen den strukturähnlichen Gamma-(Cu-Zn) und Delta-(Cu-Sn). Nach [71] und [73] besitzen Gamma-(Cu-Zn) und Delta-(Cu-Sn) kubisch raumzentrierte Gitter, wobei Gamma-(Cu-Zn) 52 und Delta-(Cu-Sn) 416 Atome in der Elementarzelle enthalten. Diese Vermutung lieferte einen wichtigen Anhaltspunkt bei der Feinstrukturuntersuchung von Q1 und Q3.

Eine Zählrohr-Goniometer-Einrichtung diente zur Feinstrukturuntersuchung. Nach Neff [74] haben in den letzten Jahren die Untersuchungsverfahren an Röntgenstrahlinterferenzen mit Zählrohren sehr stark an Bedeutung gewonnen und in vielen Fällen die photographischen Aufnahme-Verfahren weitgehend verdrängt. Ein Grund für diese Entwicklung liegt in der bequemen und raschen Arbeitsweise und im Wegfall der zeitraubenden Dunkelkammer-Arbeiten, was sich vor allem bei Routineuntersuchungen günstig auswirkt.Dazu kommt als zweiter Grund die Möglichkeit, mit Zählrohr-Goniometer-Einrichtungen bedeutend höhere Genauigkeit bei den Intensitätsmessungen zu erzielen. Zu einer kompletten Einrichtung

gehören außer Röntgenapparat und Rohren das Zählrohr-Interferenz-Goniometer, das Zählrohr, die Zählrohr-Verstärkergeräte und der Registrierschreiber [74].

Der Präparation ist beim Goniometerverfahren größere Aufmerksamkeit zu widmen als beim Debye-Scherrer-Verfahren. Beim Debye-Scherrer-Verfahren kommen infolge der Rotation des Präparates um die Stäbchenachse weit mehr Kristallite in Reflexstellung. Aus diesem Grunde ist es möglich, hier ein verhältnismäßig grob gepulvertes Präparat zu verwenden, und trotzdem noch gleichmäßig geschwärzte Linien und reproduzierbare Intensitäten zu erhalten. Beim Goniometerverfahren kommen von der ganzen Präparatsubstanz nur diejenigen Netzebenen zur Reflexion, deren Normalen senkrecht auf der Präparatoberfläche stehen. Man muß daher von vornherein eine große Präparatfläche und ein Präparat sehr feiner Körnung verwenden, wenn man zu reproduzierbaren Intensitäten gelangen will. Die quaternären Legierungen Q1 und Q3 waren sehr leicht zu pulverisieren, da sie sehr spröde waren. Ein γ-(Cu-Zn) mit 65 Gew.% Zink, die aus Kupfer und Zink von p.a.-Qualität zwecks Vergleichsmessungen hergestellt wurden,war ebenfalls sehr leicht zu pulverisieren. Die Kornfeinheit wurde bei allen Fällen möglichst gleich gehalten. Unter Verwendung von K-α-Strahlung einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode wurden die Röntgenbeugungsdiagramme von Q1 und Q3 sowie von γ-(Cu-Zn) logarithmisch aufgeschrieben.

Die Indizierung von Pulveraufnahmen stellt eine mehr oder

weniger schwierige Arbeit dar, je nach Art der Strukturen und Zahl der Phasen, aus der die Probe zusammengesetzt ist und je nach Art der gewünschten Information. Die einfachste Auswertung einer Aufnahme besteht im Vergleich mit den Aufnahmen bekannter Bezugsmaterialien. Meist ist jedoch zur Auswertung von Aufnahmen die Bestimmung des strukturellen Aufbaus erforderlich. Hierzu benötigt man die Millerschen Indizes der Netzebenenscharen, von denen man Interferenzlinien erhält. Eine Bestimmung von Art und Aufbau der Elementarzelle gelingt meist für das kubische, oft für das tetragonale und hexagonale und gelegentlich auch für das rhombische Kristallsystem. Die Netzebenenabstände, die das Pulverdiagramm liefert, errechnen sich aus der Braggschen Gleichung

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad . \tag{2}$$

Die zugehörigen Intensitäten vermitteln eine Aussage über den Benetzungszustand der einzelnen Netzebenenscharen mit Atomen.

Im kubischen System findet man als funktionalen Zusammenhang zwischen Netzebenenabständen, Gitterkonstanten und Millerschen Indizes die Gleichung

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad , \tag{3}$$

wobei die (hkl) ganze Zahlen sein müssen. Die Aufgabe der Indizierung besteht nun im Aufsuchen geeigneter Indextripel, die diese Gleichung erfüllen. Man kann für die Bestimmung direkt von den Beugungswinkeln ausgehen und er-

hält dann

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \qquad (4)$$

Die Abbildungen 33, 34 und 35 geben die Röntgenbeugungsdiagramme für Q1, Q3 und γ-(Cu-Zn) verkleinert wieder. Die Indizierung, die in diesen Abbildungen aufgetragen ist, faßt die Tabelle 9 zusammen. Durch Anwendung der Reflexbedingungen für den kubisch raumzentrierten Gittertyp (h + k + l = 2 n, n ganzzahlig), aber auch durch Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von Q1 und Q3 untereinander und mit dem Röntgenbeugungsdiagramm von Gamma-(Cu-Zn), ist die Bestätigung für das komplizierte kubisch raumzentrierte Gitter von Q1 und Q3 einwandfrei. Die mittleren Gitterkonstanten von Q1, Q3 und γ-(Cu-Zn) errechnen sich zu 8,92 Å, 8,93 Å,und 8,87 Å. Die recht gute Übereinstimmung des Wertes 8,87 Å für γ-(Cu-Zn) mit dem in der Literatur angegebenen Wert [74] spricht für die Genauigkeit der ermittelten Gitterkonstanten für Q1 und Q3 in dieser Arbeit.

8. Besprechung der Versuchsergebnisse

Beim Überziehen von Lötverbindungen mit flüssigem Zinn war die Ausbildung der harten Übergangsschicht von der Tauchdauer abhängig. Mit zunehmender Tauchzeit im flüssigen Zinn nahm die Breite der Übergangsschicht zu. Es war recht

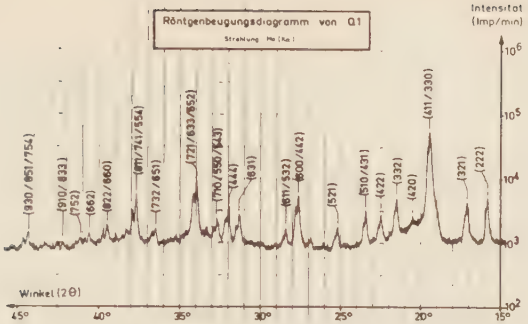


Abbildung 33

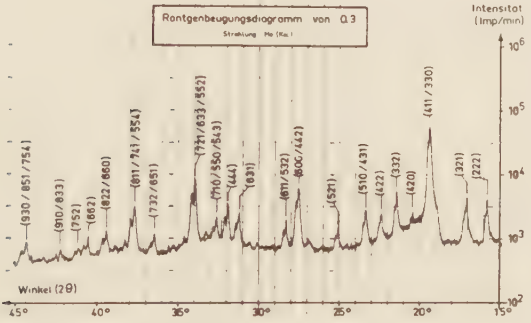


Abbildung 34

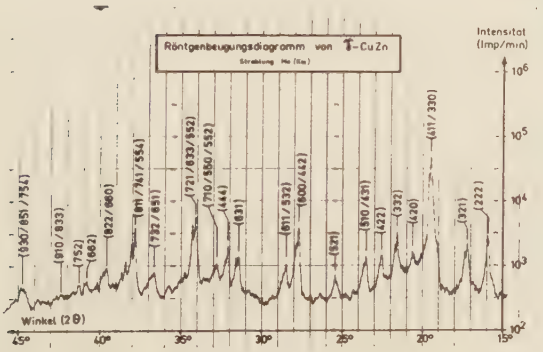


Abbildung 35

Indizierung der Röntgenbeugungsdiagramme von Q1, Q3 und γ-CuZn

Strahlung: Mo ($K\alpha$)

Winkel, Θ			Σh^2	(h k l)	Gitterkonstante, $a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{\Sigma h^2}{\sin^2\Theta}}$ in Å		
Q1	Q3	γ-CuZn			Q1	Q3	γ-CuZn
7,92	7,91	7,97	12	(222)	8,92	8,93	8,86
8,56	8,55	8,60	14	(321)	8,92	8,93	8,87
9,71	9,70	9,75	18	(411), (330)	8,92	8,93	8,88
10,25	10,22	10,31	20	(420)	8,91	8,93	8,86
10,75	10,73	10,80	22	(332)	8,92	8,93	8,87
11,25	11,22	11,30	24	(422)	8,91	8,93	8,87
11,72	11,70	11,76	26	(510), (431)	8,91	8,92	8,87
12,58	12,55	12,68	30	(521)	8,92	8,93	8,85
13,81	13,78	13,86	36	(600), (442)	8,91	8,93	8,88
14,20	14,17	14,25	38	(611), (532)	8,91	8,92	8,88
15,65	15,62	15,72	46	(631)	8,92	8,93	8,88
15,98	15,96	16,06	48	(444)	8,92	8,93	8,88
16,35	16,31	16,40	50	(710), (550), (543)	8,91	8,93	8,88
16,99	16,99	17,06	54	(721), (633), (552)	8,92	8,92	8,88
18,25	18,25	18,35	62	(732), (651)	8,92	8,92	8,87
18,85	18,85	18,92	66	(811), (741), (554)	8,92	8,92	8,88
19,74	19,72	19,80	72	(822), (660)	8,91	8,92	8,88
20,30	20,28	20,40	76	(662)	8,91	8,92	8,87
20,58	20,59	20,64	78	(752)	8,91	8,91	8,88
21,11	21,13	21,20	82	(910), (833)	8,92	8,91	8,88
22,18	22,16	22,33	90	(930), (851), (754)	8,91	8,91	8,85

Tabelle 9

deutlich, daß bei einer Tauchdauer von nur einer Minute in flüssigem Zinn bei 300 °C keine wesentliche Härteerhöhung auftrat. Die rasche Ausbildung der harten Übergangsschicht, besonders im Fall der Lote 1 und 2, beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote bei 200 °C, zeigt andererseits, wie auch die Abkühlungsgeschwindigkeit einer solchen Lötverbindung an Luft nach dem Überziehen mit flüssigem Zinn oder das Abkühlen einer zinnüberzogenen derartigen Lötverbindung im Ofen bei erhöhter Temperatur, die Ausbildung harter Übergangsschichten beeinflussen kann.

Das in Gewichtsprozenten ausgedrückte Verhältnis von Silber zu Kupfer in den untersuchten Silberloten zeigte sich beeinflussend auf die Ausbildung bzw. Härte und Breite der Übergangsschichten, sowohl beim Überziehen von Lötverbindungen mit flüssigem Zinn bei 300 °C als auch beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote bei 200 °C. Mit steigendem Verhältnis von Silber zu Kupfer der Silberlote nahm die Breite der Übergangsschicht zu. Die Auflösung der Lotbestandteile im Zinnüberzug war vom Verhältnis Silber zu Kupfer der Silberlote in derselben Weise abhängig, wie die Ausbildung der Übergangsschicht. Diese Tatsache ist aus der Abbildung 36 zu entnehmen.

Nach einer Untersuchung über die Diffusion gelöster Atome in flüssigem Zinn haben Ma und Swalin [66] die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten einiger Elemente von der Temperatur graphisch dargestellt (Abb. 37).

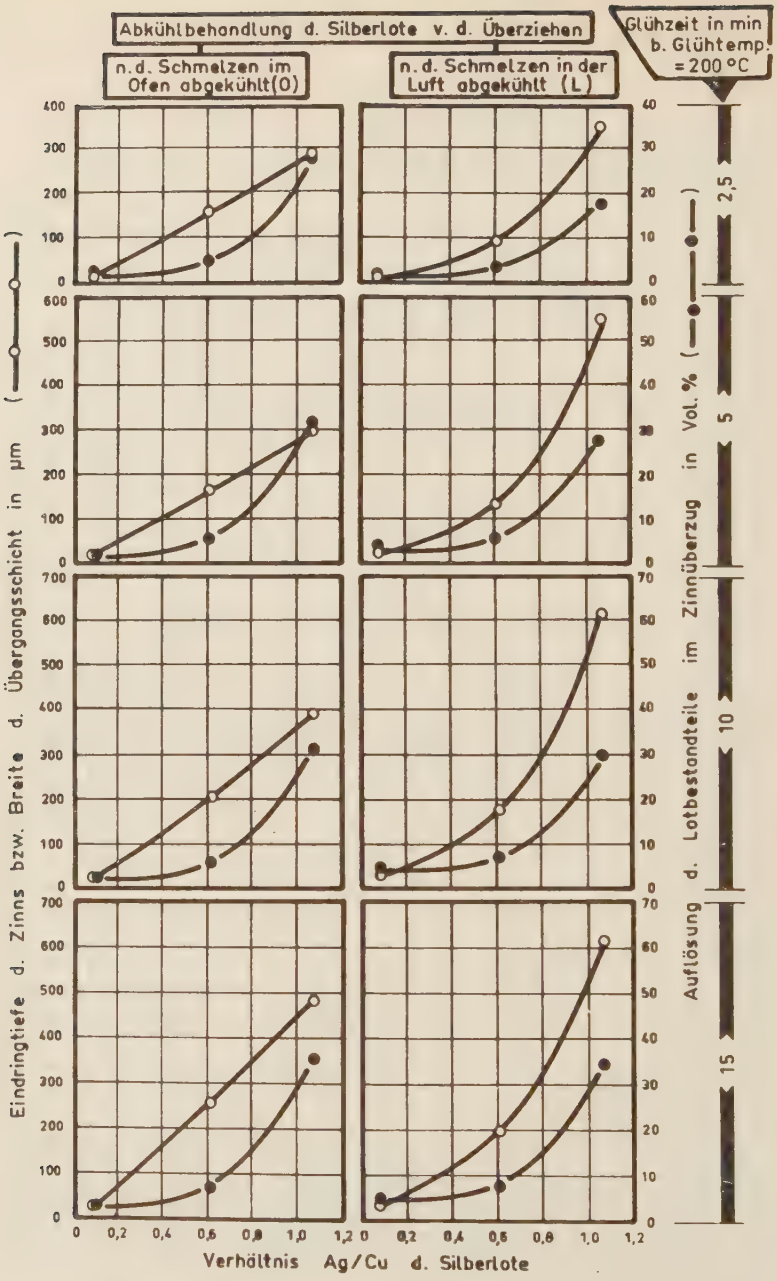
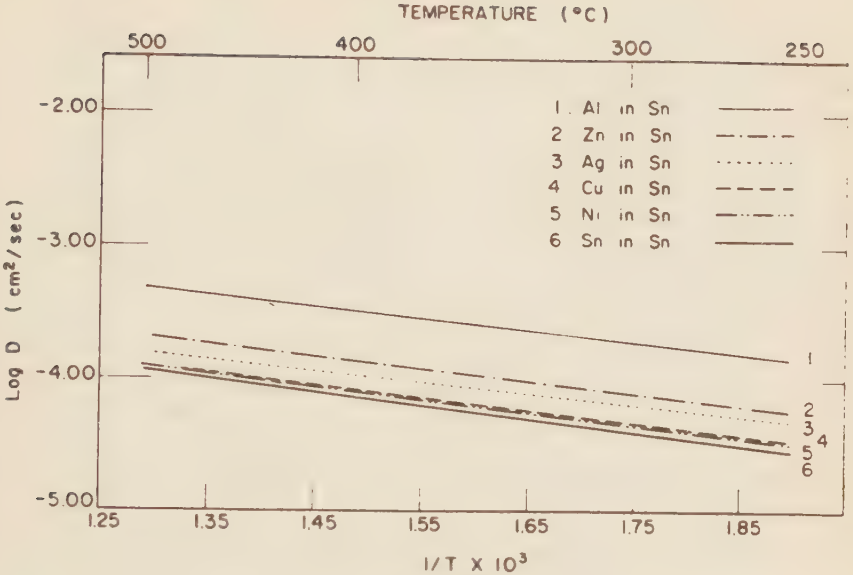


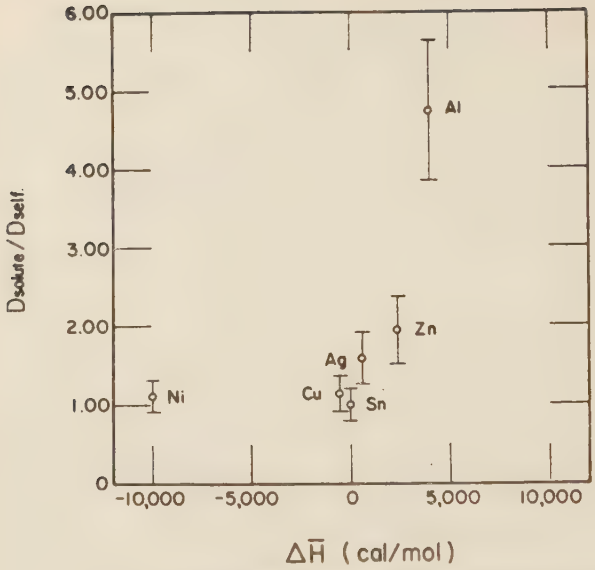
Abbildung 36



Comparative log D vs. $1/T$ plot for aluminum, zinc, silver, copper, nickel and tin in tin.

Abbildung 37: [66]

Es ist aus dieser Darstellung zu entnehmen, daß der Diffusionskoeffizient des Zinks (Kurve 2) und des Silbers (Kurve 3) in flüssigem Zinn größer ist, als der des Kupfers (Kurve 4) in flüssigem Zinn. Diese Tatsachen unterstützen zunächst unsere Versuchsergebnisse bezüglich der bevorzugten Eindringung des Zinns in die kupferarmen, aber zink- und/oder silberreichen Restmassen der Lote 1 und 2, wodurch breite Übergangsschichten sich ausbilden.



D_{solute}/D_{self} vs. relative partial molal enthalpy of solutes in liquid tin.

Abbildung 38 : [66]

Ma und Swalin [66] erklären diese Unterschiede im Diffusionsverhalten verschiedener Atome in flüssigem Zinn auf der Grundlage der Fluktuationstheorie, wonach diejenigen gelösten Metalle, die eine große positive relative partielle molare Enthalpie haben, beträchtlich schneller diffundieren als die mit großer negativer relativer partieller molarer Enthalpie, da im ersten Fall die Wahrscheinlichkeit für beträchtliche Dichteschwankungen in der Umgebung der gelösten Atome viel größer ist. Die Abbildung 38, welche die Daten der Abbildung 37 unterstützt, zeigt die Abhängig-

keit des Verhältnisses D_{Zusatz} / D_{selbst} von der relativen partiellen molaren Enthalpie einiger gelöster Metalle in flüssigem Zinn. An Hand dieser Darstellung diffundiert Aluminium, welches eine große positive relative molare Enthalpie besitzt, fünfmal schneller in Zinn bei 620 °K als Zinn in Zinn. Zink diffundiert etwa zweimal schneller, Silber etwa eineinhalbmal schneller als Zinn.

Zink und Silber haben der Reihe nach kleinere positive relative partielle molare Enthalpien. Kupfer und Nickel, die negative relative partielle molare Enthalpien besitzen, diffundieren in Zinn bei dieser Temperatur mit etwa derselben Geschwindigkeit wie Zinn in Zinn [66].

Die auffallend große Auflösung der Legierungsbestandteile im Zinnüberzug bei den übereutektischen (silberreicheren) Ag-Cu-Legierungen nach dem Diffusionsglühen bei 200 °C (siehe Abbildungen 23 und 24) findet seine Erklärung ebenfalls durch die Untersuchungsergebnisse von [66].

Nach dem Überziehen der Lötverbindungen mit flüssigem Zinn bei 300 °C hatten die Übergangsschichten drei aneinanderliegende harte Phasen. Diese Phasen waren so angeordnet, daß die zink- und silberärmsten zum Zinnüberzug hin lagen. Diese Anordnung der harten Phasen kann man an Hand der Untersuchungsergebnisse von Harrison und Wagner [67] erklären. Harrison und Wagner untersuchten die Auflösung fester Legierungen in flüssigen Metallen und Salzschmelzen. Sie

fanden nach einer theoretischen Analyse, daß eine ebene Grenzfläche fest-flüssig nicht stabil ist, wenn bei hohen Temperaturen eine Komponente einer festen Legierung durch ein flüssiges Metall oder eine Salzschmelze aufgelöst wird. Es entwickeln sich oft zackige Grenzflächen. In Übereinstimmung hiermit ist ein schnelles Eindringen geschmolzener Agenzien beobachtet worden:

a) bei festen Cu-Ni-Legierungen mit 18 - 87 Atom% Cu in flüssigem Ag bei 1000 °C, wobei vorzugsweise Cu gelöst wird;
b) bei festen Au-Cu-Legierungen mit 67 und 74 Atom% Au in flüssigem Bi bei 400 °C, wobei vorzugsweise Au gelöst wird;
c) bei festen Ag-Au-Legierungen mit 12 Atom% Au, aus denen Ag in geschmolzenem AgCl bei 800 °C anodisch gelöst wurde.

Dagegen wurde eine ebene Grenzfläche fest-flüssig gefunden, wenn Cu-Ni-Legierungen in flüssiges Bi von 800 °C getaucht wurden, da Cu und Ni in flüssigem Bi etwa gleich gut löslich sind.

Wenn man das Lösungsvermögen der in den untersuchten Silberloten vorkommenden Elemente Ag, Cu, Zn und Cd in flüssigem Zinn bei 300 °C betrachtet, so findet man in den Abbildungen 39 bis 41 und 32, daß Cd das größte Lösungsvermögen mit etwa 95 Gew.% Cd besitzt, gefolgt der Reihe nach von

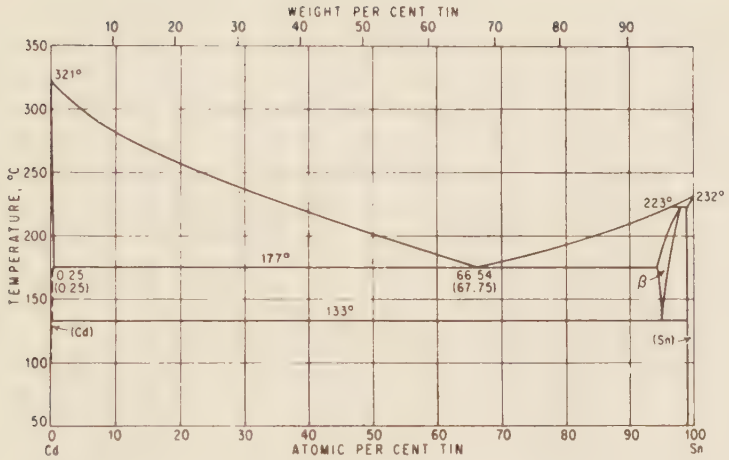


Abbildung 39: System Cd-Sn [71]

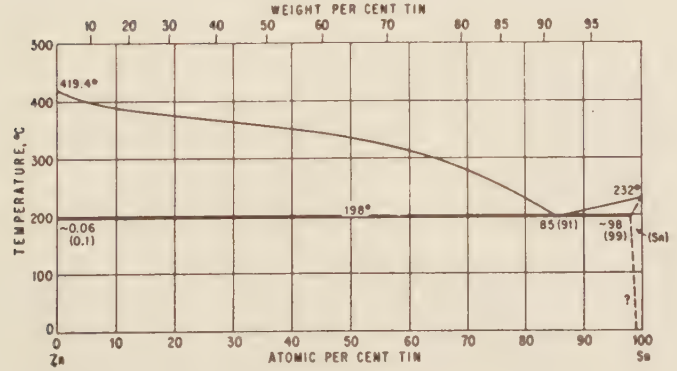


Abbildung 40: System Zn-Sn [71]

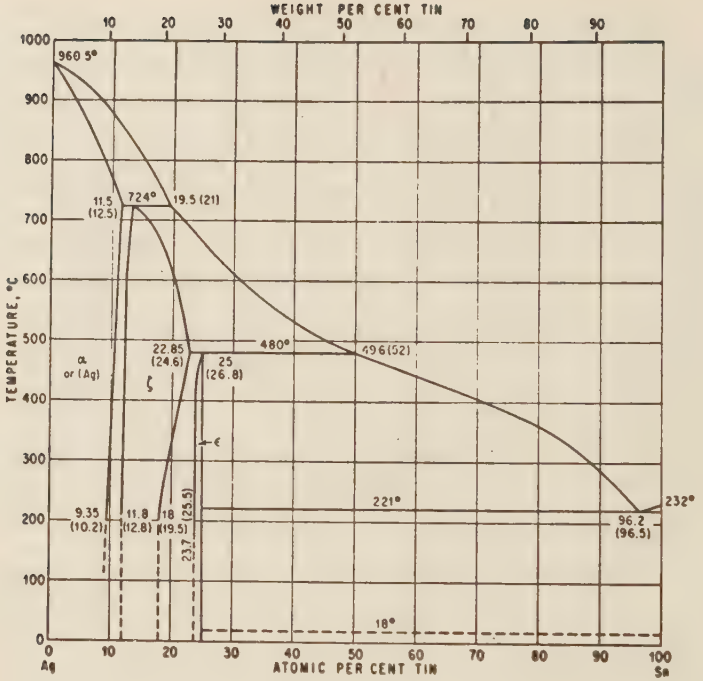


Abbildung 41: System Ag-Sn [71]

Zn, Ag und Cu mit etwa 23, 10 und 3 Gewichtsprozenten.

Das ausgesprägte Wachstum der Übergangsschicht durch das Eindringen des Zinns bevorzugt in die Cd- und Ag-reichen Restmasse bei dem Lot 1 auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd (Bildtafel 8 bis 11) ist durch die selektive Auflösung des Cadmiums und des Silbers zu erklären. Durch diese selektive Auf-

lösung läßt sich auch die bevorzugte Eindringung des Zinns in die Ag- und Zn-reiche Restmasse im Fall des Ag-Cu-Zn-Lotes 2 erklären.

Das Vorkommen einer dem Reinzinn am nächstliegendsten breiten quaternären Phase (3 a in Bildtafel 32) mit sehr wenig Zn und Ag im Fall des Ag-Cu-Zn-Lotes 3 hat ebenfalls durch die selektive Auflösung des Zinks und Silbers seine Erklärung. Die Primärkristalle sowie die Restmasse dieses Lotes haben keine großen Unterschiede in der Zusammensetzung nach der Gefügeanalyse in Bildtafel 28, wodurch der fast gleichmäßige Angriff des Zinns entlang der Zinn/Lot-Grenze möglich wird.

Die Primärkristalle der heterogenen quaternären Legierung Q2 (siehe Bildtafel 33) hatte eine merkliche Erniedrigung der Härte ($HV_{0,015}$ von 620 bis 545 kp/mm^2) nach der Homogenisierungsglühung nachzuweisen. Es war im Gefüge eine Änderung der Form der weichen Korngrenzensubstanz, die ursprünglich fast reines Zinn war, deutlich zu erkennen. Diese neue Korngrenzensubstanz war zwar weich geblieben (Bildtafel 33), hatte aber eine rundliche Form angenommen. Es liegt die Vermutung nahe, daß auch in diesem Fall eine selektive Auflösung des Zinks und des Silbers der Primärkristalle durch das Korngrenzenzinn stattgefunden haben konnte, um die vorherige Gamma-Phase in eine Epsilon- oder Eta-Phase umzuwandlen. Die Umwandlung des fast reinen Korngrenzenzinns zu einem quaternären- oder ternären Eutek-

tikums nach dem Homogenisierungsglühen ist nicht ganz auszuschließen, da etwa bei dieser Glühtemperatur von 200 °C in binären Systemen das Zinn mit den drei anderen Elementen Eutektika bilden. Saperstein und Howes [75], die den Angriff des α-Messings durch Blei-Zinn-Lote untersuchten, vermuten das Vorkommen eines ternären Cu-Sn-Zn-Eutektikums bei etwa 400 °F (205 °C) auf der zinnreichen Seite dieses Systems.

Sowohl beim Überziehen von Lötverbindungen mit flüssigem Zinn bei 300 °C als auch beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote war das Eindringen des Zinns bzw. das Wachstum der Übergangsschicht diffusionsgelenkt. Diese Tatsache ist aus den Abbildungen 42 und 43 recht deutlich, da die Neigung der Geraden etwa 0,5 beträgt.

Beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legierungen war ein diffusionsgelenktes Wachstum der Übergangsschicht nur bei der luftgekühlten eutektischen Legierung 6(L) zu erkennen (siehe Abbildungen 44 und 45). Das abweichende Verhalten übriger Ag-Cu-Legierungen dürfte auf die Auflösung der gebildeten Übergangsschicht im Zinnüberzug während des Glühens zurückzuführen sein. Solche aufgelöste Bestandteile zeigen besonders deutlich die Bildtafeln 16 und 17.

Diese Darstellungsweise des Logarithmus der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Glühzeit bzw. Tauchzeit ist unter

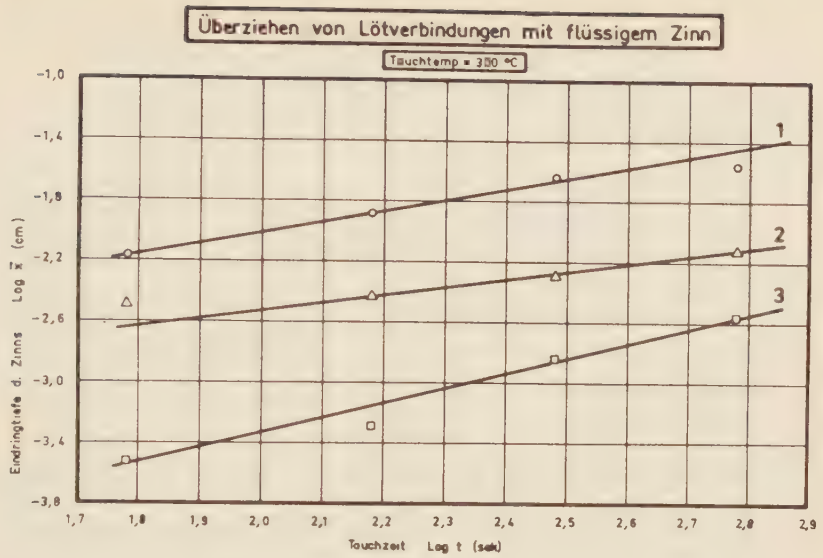


Abbildung 42

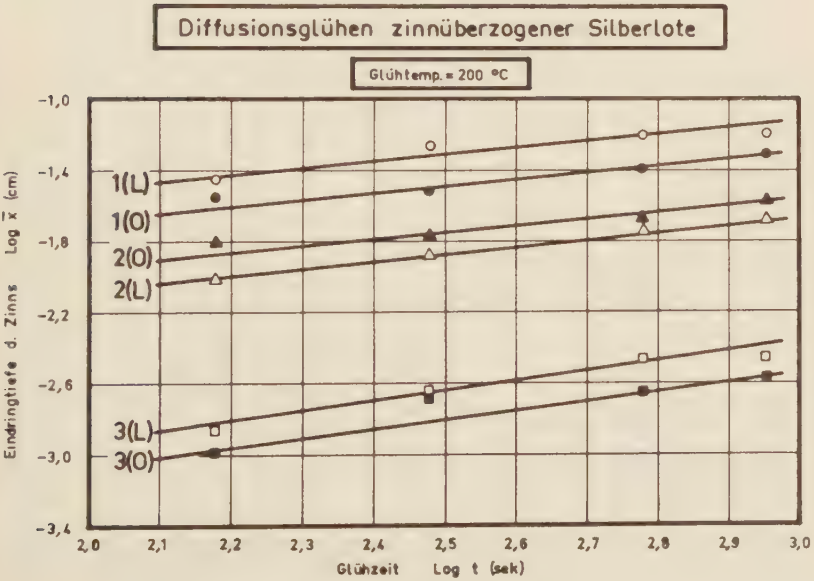


Abbildung 43

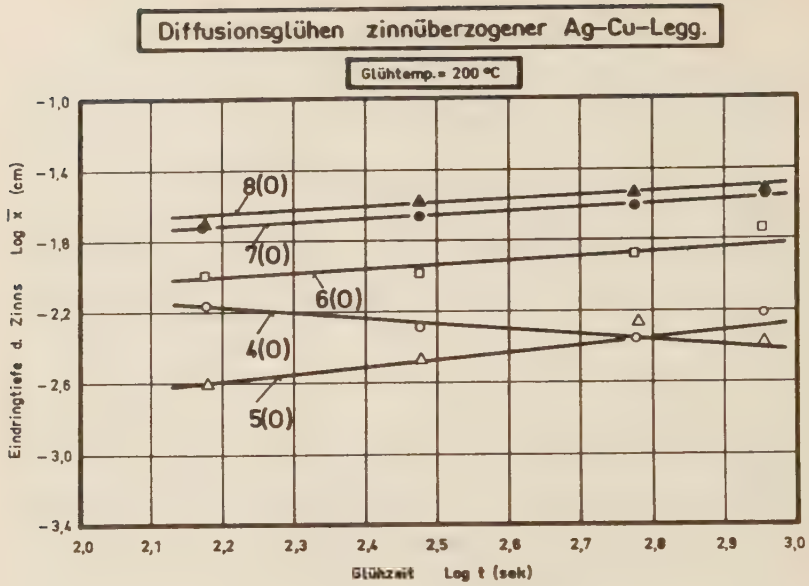


Abbildung 44

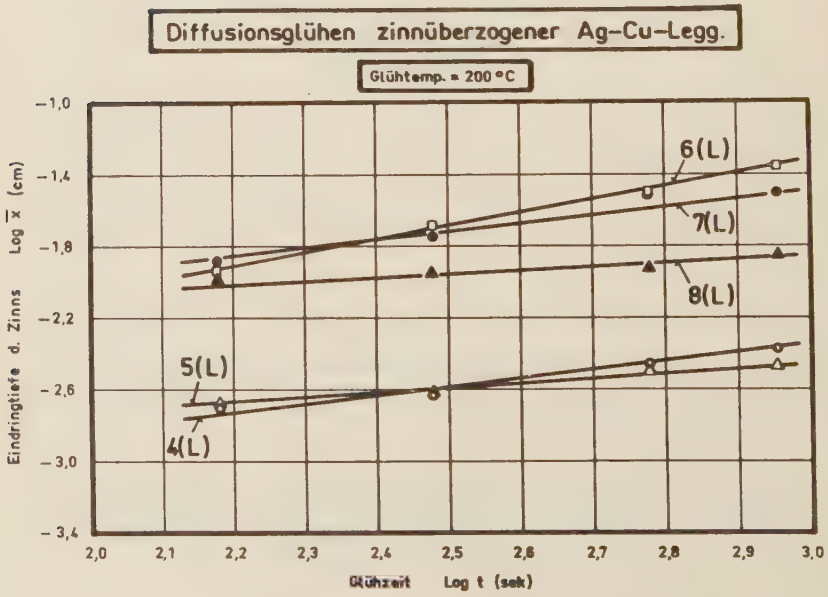


Abbildung 45

anderem auch von Harrison und Wagner [67] benutzt worden, um die Auflösung fester Legierungen in flüssigen Metallen und Salzschmelzen als einen diffusionsgelenkten Vorgang aufzuweisen.

Über harte quaternäre Gamma-Phasen der Elemente Ag, Cu, Sn, Zn konnten keine Literaturhinweise gefunden werden. Sogar das vollständige ternäre System Cu-Sn-Zn fehlte. Von diesem System waren lediglich Teilsysteme von der Kupfer-Ecke von zwei Quellen [68, 69] vorhanden, von denen aber nur ein Teilsystem [68] das Identifizieren einiger von uns festgestellten harten Phasen im Gamma-Gebiet unter Vernachlässigung des Ag-Gehaltes erlaubten. Zwei von uns in Anlehnung an die Ergebnisse der Elektronenstrahl-Mikroanalyse nachgeschmolzenen fünf quaternären Legierungen waren homogen. Diese homogenen Legierungen, wieder unter Vernachlässigung des Ag-Gehaltes gehörten zu diesem ternären Gamma-Gebiet. Eine röntgenographische Feinstrukturuntersuchung dieser mikroskopisch homogenen Legierungen und eines von uns hergestellten Gamma-Messings konnte die vermutete kubisch raumzentrierte Struktur ähnlich des Gamma-Messings (Abb. 46) bestätigen.

Die mittleren Gitterkonstanten dieser zwei homogenen quaternären Legierungen waren 8,92 Å bzw. 8,93 Å. Das Gamma-Messing hatte eine mittlere Gitterkonstante von 8,87 Å. Dieser Wert für die Gitterkonstante des Gamma-Messings stimmt gut überein mit dem in der Literatur gefundenen

Wert [74]. Angesichts dieser guten Übereinstimmung der Gitterkonstante des Gamma-Messings dürfen wir an der Genauigkeit der auf die gleiche Art und Weise mit derselben Zählrohr-Goniometer-Einrichtung und unter Verwendung der gleichen Präparatfeinheit erzielten Werte der Gitterkonstanten für die homogenen quaternären Legierungen nicht zweifeln.

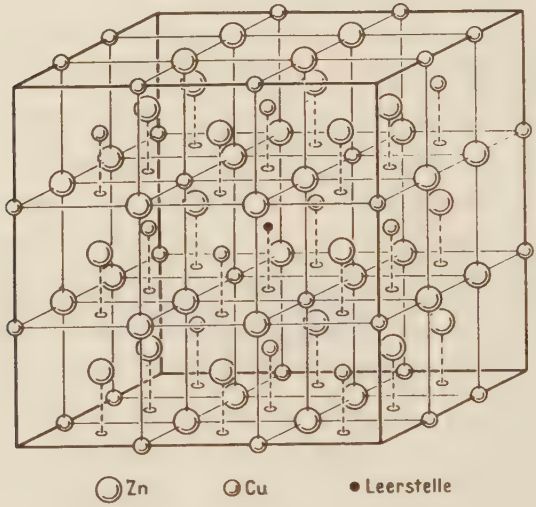


Abbildung 46: Gamma-Messing-Gitter [74]

Da die Strukturgleichheit zwischen dem Gamma-Messing und den homogenen quaternären Legierungen einwandfrei bewiesen war, durfte die Gittererweiterung der homogenen Legierungen auf die Substitution der Kupfer- bzw. Zink-Atome mit Atom-Radien [76] 1,28 bzw. 1,38 Å durch Silber-

bzw. Zinn-Atome mit Atom-Radien 1,44 bzw. 1,62 Å zurückzuführen sein.

Sowohl die übermäßige Bildung harter Übergangsschichten in Lötverbindungen als auch die hohe Auflösung der Lötverbindungen nach dem Überziehen gelöteter Konstruktionen mit flüssigem Zinn sind in der Praxis unerwünscht. Beim Vorhandensein geringer äußerer Spannungen stellen sich in Lötverbindungen mit breiten harten Übergangsschichten leicht Brüche ein, während die hohe Auflösung der Lötverbindungen in flüssigem Zinn eine gelötete Konstruktion schwächt. An Hand der Untersuchungsergebnisse in dieser Arbeit lassen sich für das Tauchverzinnen von Konstruktionen mit Lötverbindungen aus Loten auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Cu-Zn und Ag-Cu, um die erwähnten unerwünschten Konsequenzen weitgehend zu vermeiden, folgende Maßnahmen empfehlen:

1) Einhaltung möglichst kurzer Tauchzeiten im Zinnbad,
2) die Abkühlung der zinnüberzogenen Konstruktionen, nach dem Entfernen vom Zinnbad, möglichst rasch verlaufen lassen,
3) Verwendung von Loten mit einem möglichst niedrigen Verhältnis von Silber zu Kupfer für die Lötverbindungen.

9. Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit, die zur Legierungsbrüchigkeit führende Bildung harter Übergangsschichten nach dem Überziehen von Legierungen auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Cu-Zn und Ag-Cu mit flüssigem Zinn, näher zu untersuchen.

Als Legierungen auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd und Ag-Cu-Zn lagen drei genormte Silberlote vor, während als Ag-Cu-Legierung die eutektische Legierung zusammen mit zwei übereutektischen und zwei untereutektischen Legierungen gewählt wurden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Silberlote und die Ag-Cu-Legierungen sowie Lötverbindungen aus den Silberloten mit flüssigem Zinn überzogen.

Sowohl nach dem Überziehen von Lötverbindungen aus den Silberloten mit flüssigem Zinn als auch nach dem Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote und Ag-Cu-Legierungen kamen harte Übergangsschichten vor.

Das Eindringen des Zinns bzw. das Wachstum der Übergangsschicht war sowohl beim Überziehen von Lötverbindungen aus den Silberloten als auch beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote diffusionsgelenkt. Ferner war es vom Verhältnis Silber zu Kupfer der Silberlote abhängig. Mit steigendem Verhältnis von Silber zu Kupfer nahm die Breite der Übergangsschicht zu.

Die zur Bildung der harten Übergangsschichten verantwortlichen Mechanismen bei den Silberloten sind diskutiert.

Ein diffusionsgelenktes Verhalten beim Wachstum der Übergangsschicht konnte beim Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legierungen nicht einwandfrei festgestellt werden. Diese Tatsache dürfte auf die Auflösung der gebildeten Übergangsschicht im Zinnüberzug während des Glühens zurückzuführen sein.

Mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse konnte die harte Übergangsschicht, die nach dem Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legierungen bei 200 °C vorkam, als 2 ternäre Phasen aus den Elementen Ag, Cu und Sn festgestellt werden. Im Fall der übereutektischen (silberreicheren) Legierungen war sie eine kupferarme ternäre Phase, während sie im Fall der untereutektischen Legierungen eine silberarme ternäre Phase war. Im Fall der eutektischen Legierung wurde ein Nebeneinanderexistieren dieser beiden Phasen in der Übergangsschicht festgestellt.

Die harte Übergangsschicht nach dem Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote bei 200 °C war, nach den Ergebnissen der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, eine ähnliche quaternäre Phase aus den Elementen Silber, Kupfer, Zinn und Zink. Nach dem Überziehen von Lötver-

bindungen aus denselben Silberloten mit flüssigen Zinn bei 300 °C konnte die Elektronenstrahl-Mikroanalyse das Vorkommen von drei verschiedenen quaternären Phasen, ebenfalls aus den Elementen Silber, Kupfer, Zinn und Zink, in der harten Übergangsschicht bestätigen. Die Anordnung dieser drei Phasen in der harten Übergangsschicht mit der zink- und silberärmsten Phase zum Zinnüberzug hin, konnte an Hand der selektiven Auflösung des Zinks und des Silbers durch das flüssige Zinn erklärt werden. Weder beim Diffusionsglühen mit Zinnüberzug noch beim Überziehen mit flüssigem Zinn nahm das Element Cadmium des Ag-Cu-Zn-Cd-Lotes bei der Bildung der harten Übergangsschicht teil.

Eine gesonderte Herstellung der harten quaternären Übergangsphasen in Anlehnung an die Ergebnisse der Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermöglichte das nähere Kennenlernen von deren Aufbau.

Vorsichtsmaßnahmen für die Praxis beim Tauchverzinnen von Konstruktionen mit Lötverbindungen aus Loten auf Basis Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Su-Zn und Ag.Cu konnten an Hand der Untersuchungsergebnisse in dieser Arbeit, aufgestellt werden.

10. Literaturverzeichnis

[1] F. Tödt,
Korrosion und Korrosionsschutz, Walter de Gruyter u. Co, Berlin

[2] J. Colbus, unveröffentlichte Untersuchungen 1965

[3] F. Erdmann-Jesnitzer,
Werkstoff und Schweißung, Bd. 3, Akademie Verlag 1959

[4] E. Lüder,
Handbuch der Löttechnik, VEB Verlag, Berlin 1952

[5] E. Kauczor,
Schweißen und Schneiden 16(1964) 479

[6] R. Köcher,
Metall 15 (1961) 1107

[7] H. Schottky, K. Schichtel u. R. Stolle,
Arch. Eisenhüttenwes. 4 (1930) 541

[8] W. A. Morgan,
Metal treatment 1959, S. 333

[9] L. Graf,
Metall 18 (1964) 1287

[10] Aluminium Development Association communication - Soldering of aluminium, Metallurgia 42 (1950) 131

[11] F. Erdmann-Jesnitzer u. R. Bogner,
Industrieblatt 60 (1960) 133

[12] R. Genders,
J. Inst. Metals 37 (1927) 215

[13] M. Puschner,
Kjellberg-Esab-Schriften 1 (1957) 1

[14] F. Schmitz,
Dissertation Aachen 1942

[15] H. Schultz,
Schweißen und Schneiden 17 (1965) 288

[16] W. Albert,
Stahl und Eisen 50 (1930) 1403

[17] W. Riede,
Stahl und Eisen 1929, S. 1161 und 1927, S. 1445

[18] G. W. Austin,
J. Inst. Metals 58 (1936) 173

[19] L. I. G. van Ewijk,
J. Inst. Metals 56 (1935) 214

[20] W. E. Goodrich,
J. Iron Steel Inst. 132 (1935) 43

[21] P. Schafmeister u. H. Schottky,
Metallwirtschaft 1939, S, 43

[22] L. T. Hook,
Welding Engineer 14 (1929) 53

[23] R. Tidlung,
Schweißtechnik Zürich 48 (1948) 153 und 182

[24] Mannesmann-Handbuch,
ABC der Stahlkorrosion 1958, S. 74

[25] H. Wiegand u. F. Nieth,
Mitteilung d. Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung 1966, Nr, 21/22

[26] W. Püngel, E. Scheil u. R. Stenkhoff,
Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) 303

[27] E. Scheil,
Z. Metallkunde 27 (1935) 76

[28] E. Scheil u. H. Wurst,
Z. Metallkunde 29 (1=37) 224

[29] J. Schramm,
Z. Metallkunde 29 (1937) 222

[30] D. Horstmann,
Stahl und Eisen 73 (1953) 659

[31] H. M. Duncon,
Metal Ind. 24 (1920) 53

[32] H. H. Stadelmaier, L. J. Hütter u. W. K. Hardy,
Z. Metallkunde 51 (1960) 210

[33] C. H. Desch,
J. Inst. Metals 22 (1919) 247

[34] G. Edmunds,
ASTM und AIME 1944

[35] H. Moore, S. Beckinsale u. C. E. Mallinson,
J. Inst. Metals 25 (1921) 35

[36] W. H. Basset,
Proc. Mer. Soc. Testing Materials 18 (1918) 153

[37] W. Lynes,
ASTM 41 (1941) 859

[38] T. C. Wilson, G. Edmunds, E. A. Anderson,
ATM, AIMM, Philadelphia, 1944, S. 173

[39] H. J. Miller,
J. Inst. Metals 37 (1927) 183

[40] H. J. Hartley,
J. Inst. Metals 37 (1927) 193

[41] J. Dickenson,
J. Inst. Metals 22 (1919) 274

[42] Smith u. Forsyth,
Metallurgia 39 (1948) 21

[43] C. Blazey,
J. Inst. Metals 41 (1929) 321

[44] E. Voce u. A. P. C. Hallows,
J. Inst. Metals 73 (1947) 323

[45] F. Rhines,
J. Inst. Metals 73 (1947) 786

[46] C. S. Smith,
Trans. AIME 175 (1948) 15

[47] E. Scheil u. K. E. Schiesel,
Z. Naturforschung 4a (1949) 524

[48] Feller-Kniepmeier, M.,
persönl. Mitteilung, Berlin 1966

[49] N. N.,
Schweißen und Schneiden 6 (1954) 312

[50] J. Colbus,
Schweißen und Schneiden 5 (1954) 287

[51] J. Colbus,
Schweißen und Schneiden 10 (1958) 50

[52] J. Schatz,
Schweißen und Schneiden 9 (1957) 522

[53] H. Rudolph u. E. Wagner,
Aus Forschung und Produktion, Technische Berichte,
DEGUSSA, Frankfurt (Main), 1953

[54] H. R. Brooker, E. V. Beatson,
Industrial Brazing, Iliffe u. Sons, Ltd.,
London 1953

[55] R. H. Leach,
Met. Ind. (1930) 337

[56] K. Kreidl u. L. Nowack,
Metallwirtschaft Bd. 8 (1929) 991 und 1035

[57] R. Kopec,
Leitfaden der Oberflächenbehandlung,
VEB Verlag Technik, Berlin, 1960

[58] W. E. Hoare,
Tinplate Handbook, Tin Research Institute,
England, 1962

[59] H. Schumann,
Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962

[60] L. S. Birks,
Electron Probe Microanalysis, New York - London, Interscience Publishers, 1963

[61] R. Castaing u. A. Guinier,
Proc. 1st Intern. Conf. Electron Microscopy, Delft 1949

[62] B. I. Borovskij,
Collections of Problems in Metallurgy, Moscow, 1953, S. 135

[63] H. Malissa,
Elektronenstrahl-Mikroanalyse,
Springer-Verlag, Wien-New York,Heidelberg, 1966

[64] T. O. Ziebold u. R. E. Ogilvie,
Anal. Chemistry 35 (1963) 621

[65] R. Theisen,
Quantitative Electron Microprobe Analysis,
Springer-Verlag, Heidelberg-Wien-New York, 1965

[66] C. H. Ma und R. A. Swalin,
Acta Met. 8 (1960) 388

[67] J. D. Harrison u. C. Wagner,
Acta Met. 7 (1959) 722

[68] H. U. Doliwa,
Gegossene Werkstücke, Carl Hanser-Verlag, München, 1960, S. 100

[69] C. S. Smith,
Metals Handbook, Cleveland (Ohio), 1948, S. 1265

[70] L. Sterner-Rainer,
Z. Metallkunde (1921) 368

[71] M. Hansen u. K. Anderko,
Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co. Inc. 1958

[72] E. Gebhardt u. G. Petzow,
Z. Metallkunde (1959) 597

[73] M. Hansen,
Der Aufbau der Zweistofflegierungen,
Springer-Verlag OHG, Berlin, 1936

[74] H. Neff,
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, R. Oldenbourg-Verlag, München, 1962

[75] Z. P. Saperstein u. M. A. H. Howes,
Welding Journal, Welding Research Supplement,
April 1968, S. 162 s

[76] Table of Periodic Properties of the Elements,
E. H. Sargent u. Co, Chicago, 1964

11. Bildtafeln

(Alle Bilder in den Bildtafeln sind bei der Wiedergabe in dieser Arbeit um etwa die Hälfte verkleinert.)

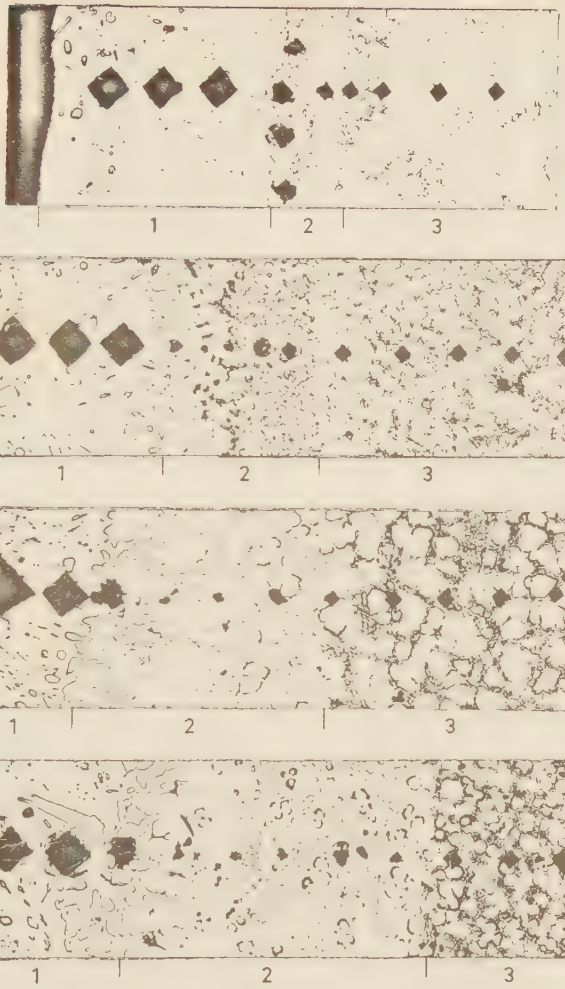
Bildtafel Nr.	Inhalt	Seite
1	Uberziehen von Lötverbindungen aus Silberloten m. flüssigem Zinn (Lot 1)	128
2	Uberziehen von Lötverbindungen aus Silberloten m. flüssigem Zinn (Lot 2)	129
3	Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten m. flüssigem Zinn (Lot 3)	130
4	Gefügebilder der Silberlote	131
5	Gefügebilder d. Silber-Kupfer-Legg.	132
6	Startzustand des Diffusionsglühens bei den Silberloten	133
7	Startzustand des Diffusionsglühens bei den Silber-Kupfer-Legierungen	134
8	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 1/O/L, Glühzeit = 2,5 min)	135
9	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 1/O/L, Glühzeit = 5 min)	136
10	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 1/O/L, Glühzeit = 10 min)	137
11	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 1/O/L, Glühzeit = 15 min)	138
12	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 2/O, alle Glühzeiten)	139
13	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 2/L, alle Glühzeiten)	140

Bildtafeln (Fortsetzung)

14	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 3/0, alle Glühzeiten)	141
15	Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote (Lot 3/L, alle Glühzeiten)	142
16	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 4/0, alle Glühzeiten)	143
17	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 4/L, alle Glühzeiten)	144
18	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 5/0, alle Glühzeiten)	145
19	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 5/L, alle Glühzeiten)	146
20	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 6/0, alle Glühzeiten)	147
21	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 6/L, alle Glühzeiten)	148
22	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 7/0, alle Glühzeiten)	149
23	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 7/L, alle Glühzeiten)	150
24	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 8/0, alle Glühzeiten)	151
25	Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg. (Lot 8/L, alle Glühzeiten)	152
26	Mikroanalysator / Fernsehmikroskop	153
27	Die Mechnismen zur Bildung der harten Übergangsschicht bei den untersuchten Loten	154

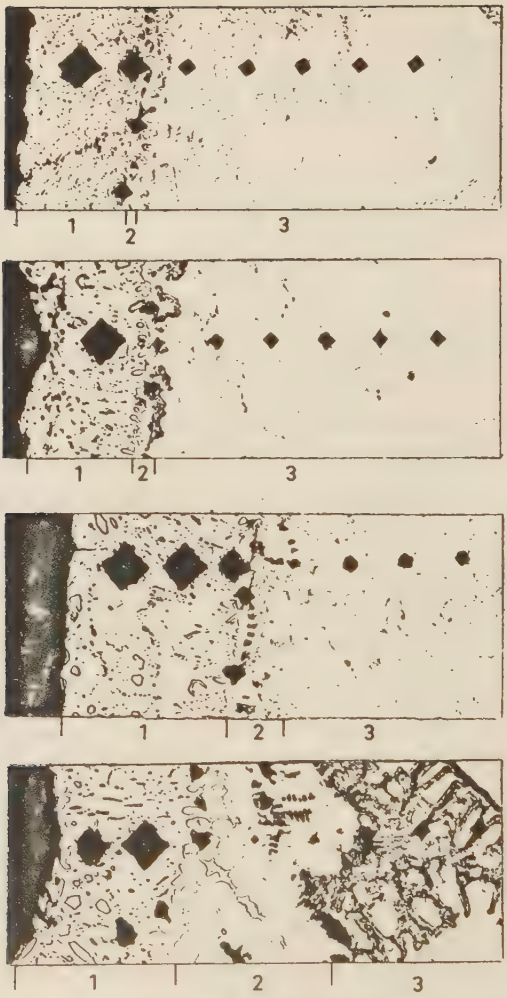
Bildtafeln (Fortsetzung)

28	Gefügeuntersuchung der Silberlote mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator	155
29	Elementenverteilung in der Übergangsschicht der diffusionsgeglühten Probe Sn/1 (0)	156
30	Elektronenstrahl-Linienanalyse in der Übergangsschicht d. Lötverbindung (Lot 1)	157
31	Elektronenstrahl-Linienanalyse in der Übergangsschicht der Lötverbindung (Lot 2)	158
32	Elektronenstrahl-Linienanalyse in der Übergangsschicht d. Lötverbindung (Lot 3)	159
33	Gefügebilder der quaternären Legierungen (Q1, Q2, Q3)	160
34	Gefügebilder der quaternären Legierungen (Q4, Q5)	161



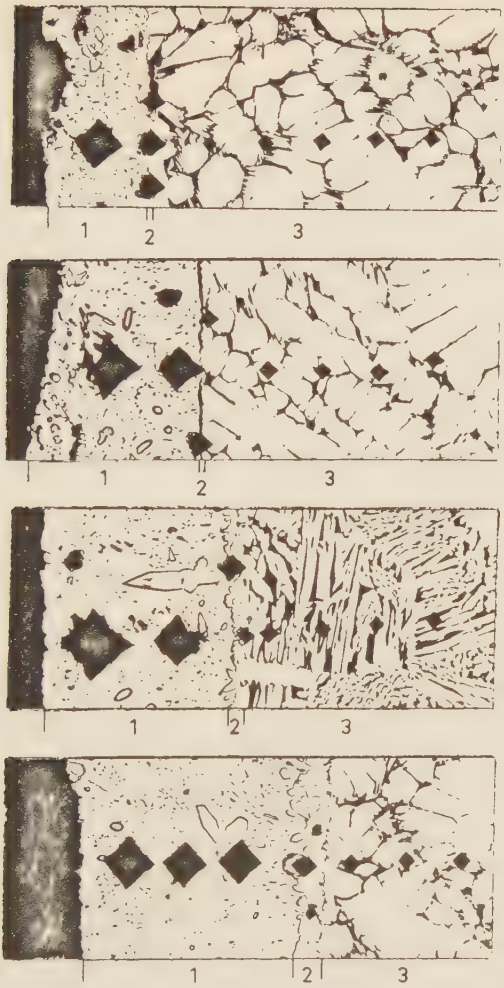
Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten mit flüssigem Zinn					
Silberlot					Ätzung: NH_3
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)				Tauchtemp.= 300°C
1	Ag 30	Cu 28	Zn 21	Cd 21	V = 200 : 1
1 = Zinnüberzug, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot					

BILDTAFEL 1



Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten mit flüssigem Zinn				
Silberlot				Ätzung: NH_3
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			Tauchtemp.= 300 °C
2	Ag 25	Cu 41	Zn 34	V = 200 : 1
1 = Zinnüberzug, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot				

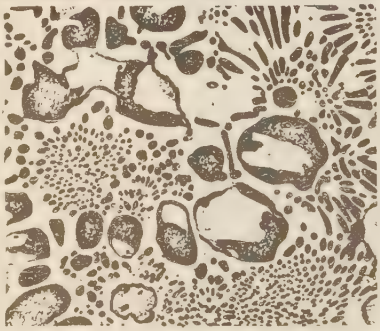
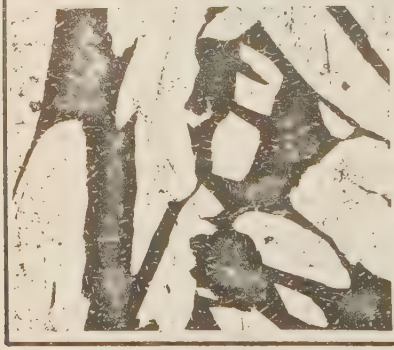
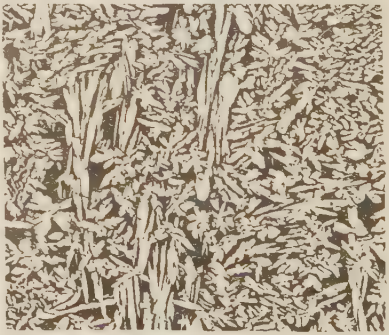
BILDTAFEL 2



Überziehen von Lötverbindungen aus Silberloten mit flüssigem Zinn				
Silberlot				Ätzung: NH_3
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			Tauchtemp.= 300°C
3	Ag 5	Cu 55	Zn 40	V = 200 : 1
1 = Zinnüberzug, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot				

BILDTAFEL 3

Gefügebilder d. Silberlote

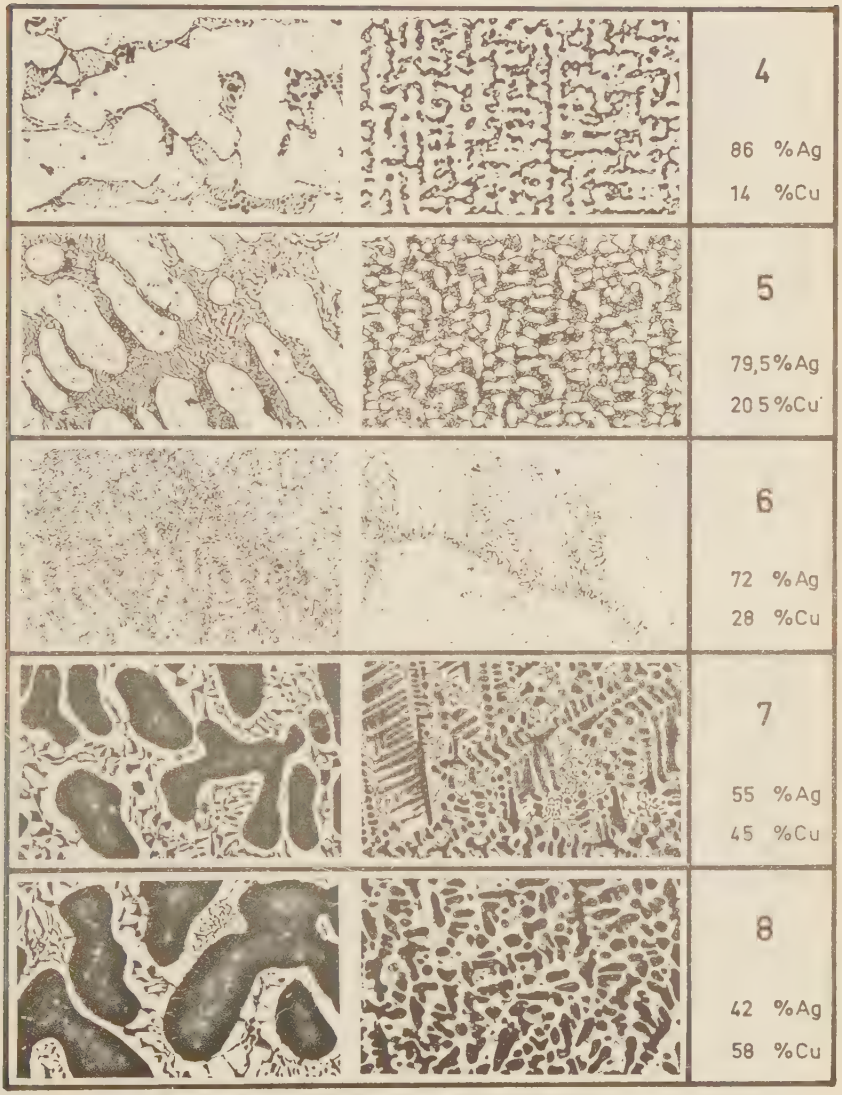
n.d. Schmelzen im Ofen abgekühlt (O)	n.d. Schmelzen in der Luft abgekühlt (L)	
		1 30 %Ag 28 %Cu 21 %Zn 21 %Cd
		2 25 %Ag 41 %Cu 34 %Zn
		3 5 %Ag 55 %Cu 40 %Zn

Ätzung: Ferrinitratlsg.	V = 200 : 1

BILDTAFEL 4

Gefügebilder d. Ag-Cu-Legg.

n. d. Schmelzen im Ofen abgekühlt (O)	n. d. Schmelzen i. d. Luft abgekühlt (L)



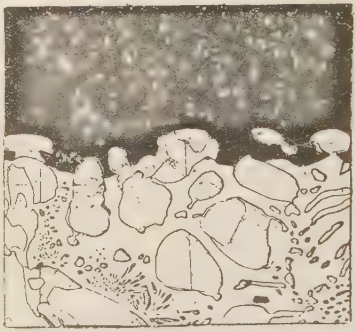
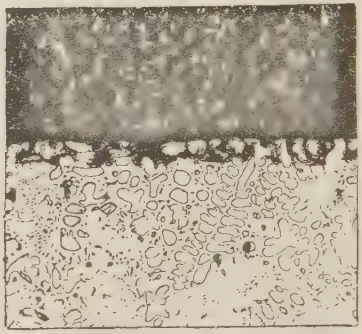
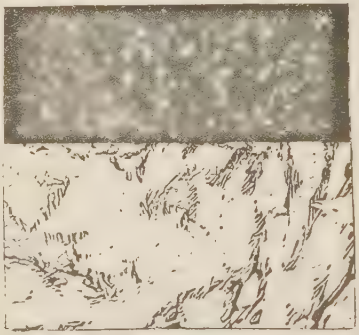
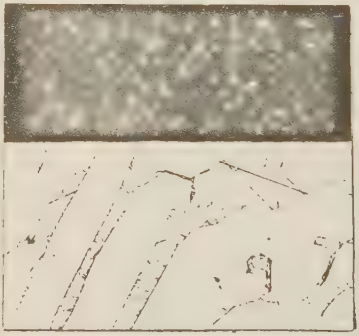
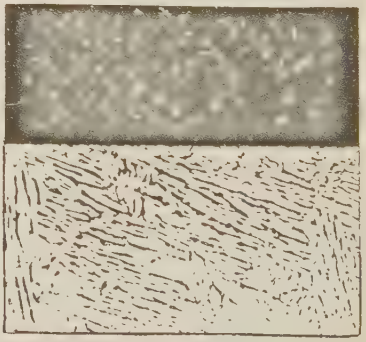
4	86 %Ag 14 %Cu
5	79,5 %Ag 20 5 %Cu
6	72 %Ag 28 %Cu
7	55 %Ag 45 %Cu
8	42 %Ag 58 %Cu

Ätzung: Ferrinitratlsg.	V = 200 : 1

BILDTAFEL 5

Startzustand d. Diffusionsglühens

Abkühlbehandlung d. Silberlote v. d. Überziehen

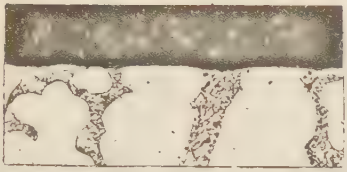
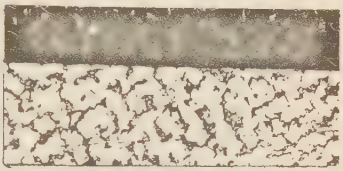
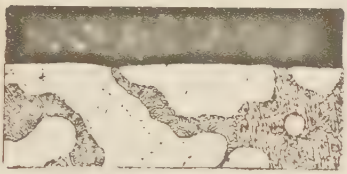
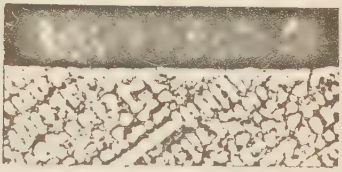
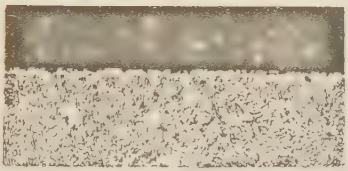
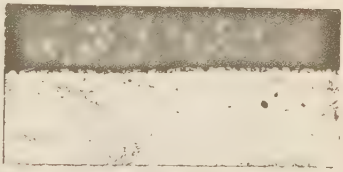
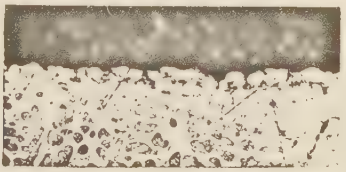
n. d. Schmelzen im Ofen abgekühlt (O)		n. d. Schmelzen in der Luft abgekühlt (O)
	1	
	2	
	3	

Ätzung: Ferrinitratlsg. | V = 200 : 1

BILDTAFEL 6

Startzustand d. Diffusionsglühens b. Ag–Cu–Legg.

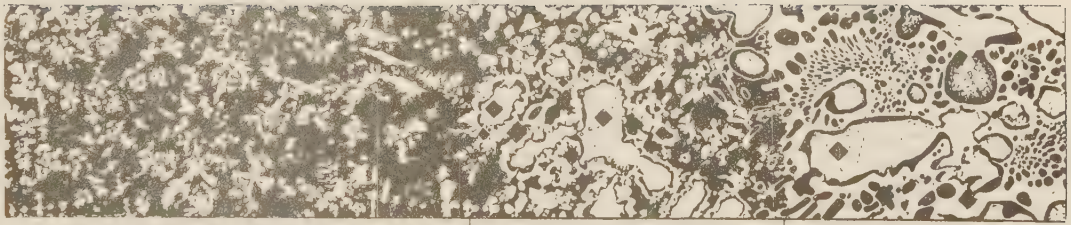
Abkühlbehandlung d. Ag–Cu–Legg. v. d. Überziehen

n. d. Schmelzen im Ofen abgekühlt (O)		n. d. Schmelzen i. d. Luft abgekühlt (O)
	4	
	5	
	6	
	7	
	8	

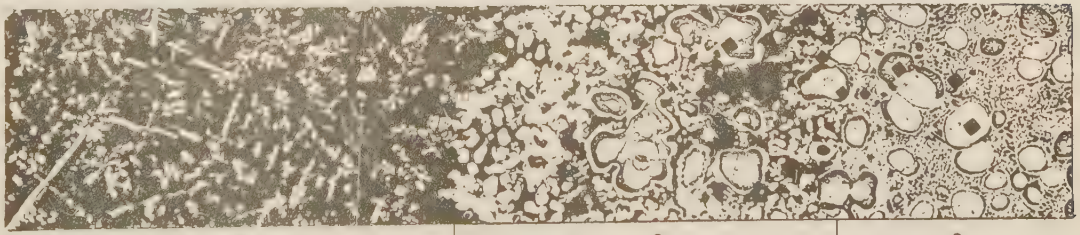
Ätzung: Ferrinitratlsg. | V = 200 : 1

BILDTAFEL 7

O



L



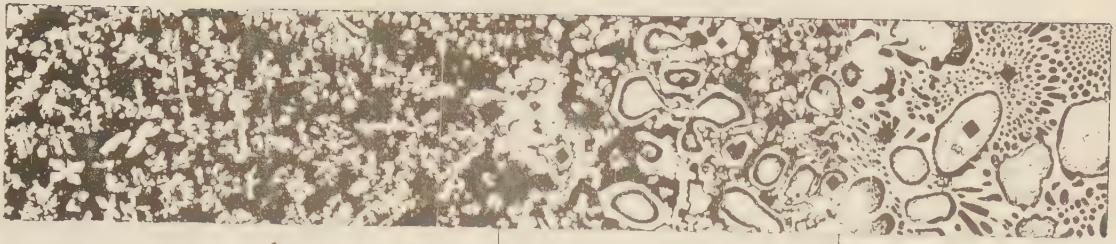
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot					Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v. d. Überziehen m. Zinn		Glühtemp.=200°C	Glühzeit=2,5 min
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)							
1	Ag 30	Cu 28	Zn 21	Cd 21	O n.d. Schmelzen im Ofen abgekühlt	L n.d. Schmelzen i. d. Luft abgekühlt	Ätzung: Ferrinitratlsg.	V=200 : 1

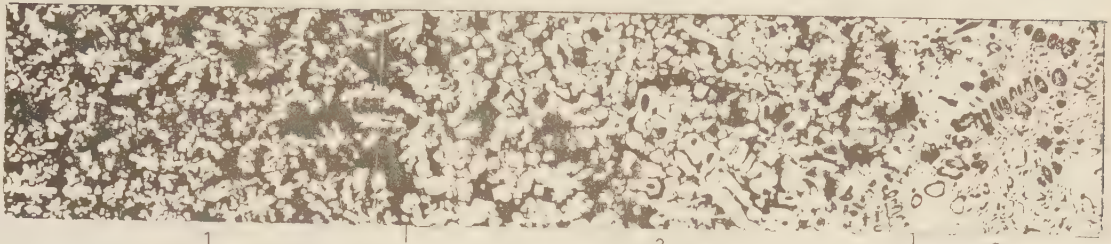
1 = Zinnüberzug mit aufgelösten Lotbestandteilen , 2 = Übergangsschicht , 3 = Silberlot

BILDTAFEL 8

O



L



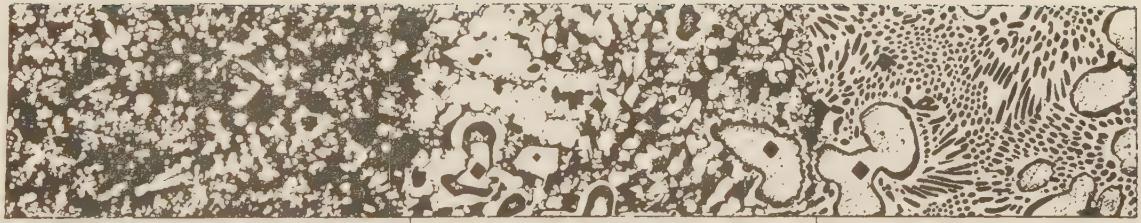
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot					Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v. d. Überziehen m. Zinn		Glühtemp.=200°C	Glühzeit= 5 min
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew%)							
1	Ag 30	Cu 28	Zn 21	Cd 21	O n.d. Schmelzen im Ofen abgekühlt	L n.d. Schmelzen i.d. Luft abgekühlt	Ätzung: Ferrinitratlsg.	V=200 : 1

1 = Zinnüberzug mit aufgelösten Lotbestandteilen , 2 = Übergangsschicht , 3 = Silberlot

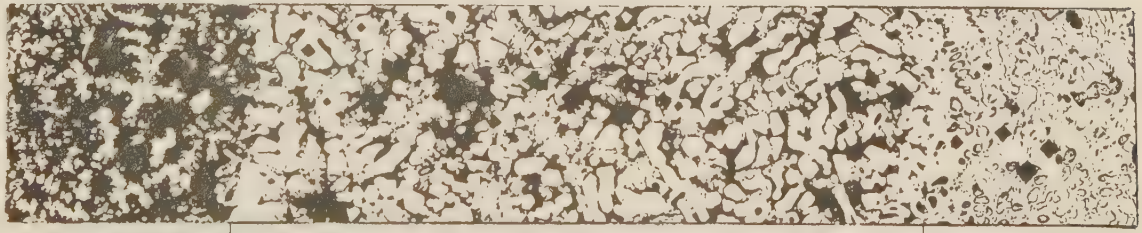
BILDTAFEL 9

O



1 2 3

L



1 2 3

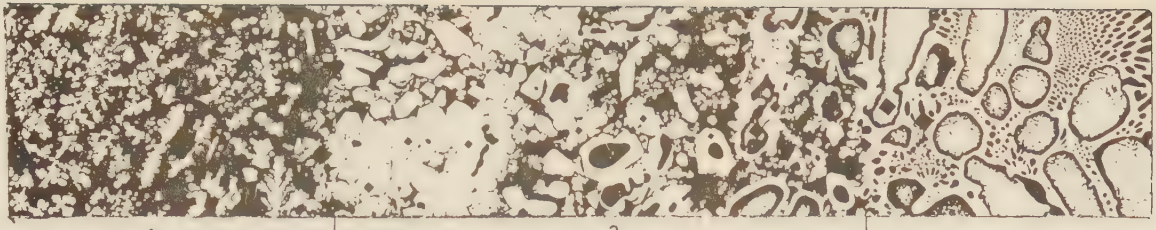
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot					Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v. d. Überziehen m. Zinn		Glühtemp.=200°C	Glühzeit=10 min
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)							
1	Ag 30	Cu 28	Zn 21	Cd 21	O n.d. Schmelzen im Ofen abgekühlt	L n.d. Schmelzen i.d. Luft abgekühlt	Ätzung: Ferrinitratlsg.	V=200 : 1

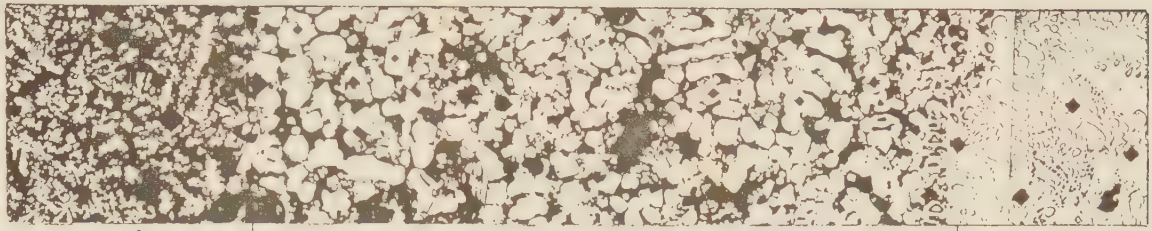
1 = Zinnüberzug mit aufgelösten Lotbestandteilen , 2 = Übergangsschicht , 3 = Silberlot

BILDTAFEL 10

O



L

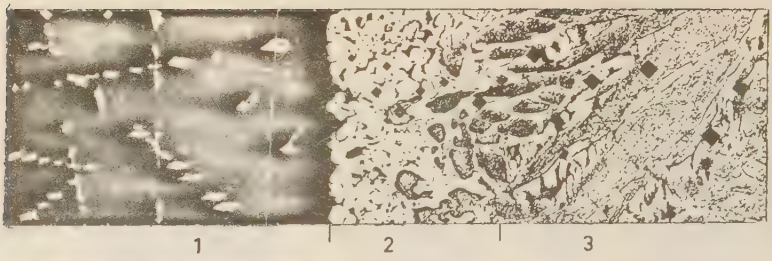


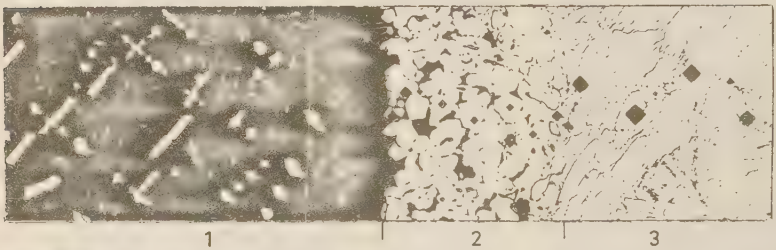
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

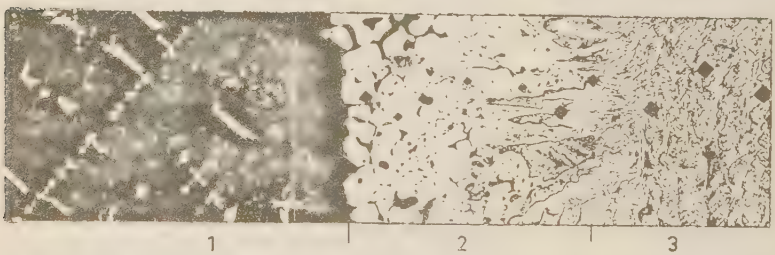
Silberlot				Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v. d. Überziehen m. Zinn		Glühtemp.=200°C	Glühzeit=15 min
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew %)						
1	Ag 30	Cu 28	Zn 21	Cd 21	O n.d. Schmelzen im Ofen abgekühlt	L n.d. Schmelzen i.d. Luft abgekühlt	Ätzung: Ferrinitratlsg.	V=200 : 1

1 = Zinnüberzug mit aufgelösten Lotbestandteilen , 2 = Übergangsschicht , 3 = Silberlot

BILDTAFEL 11







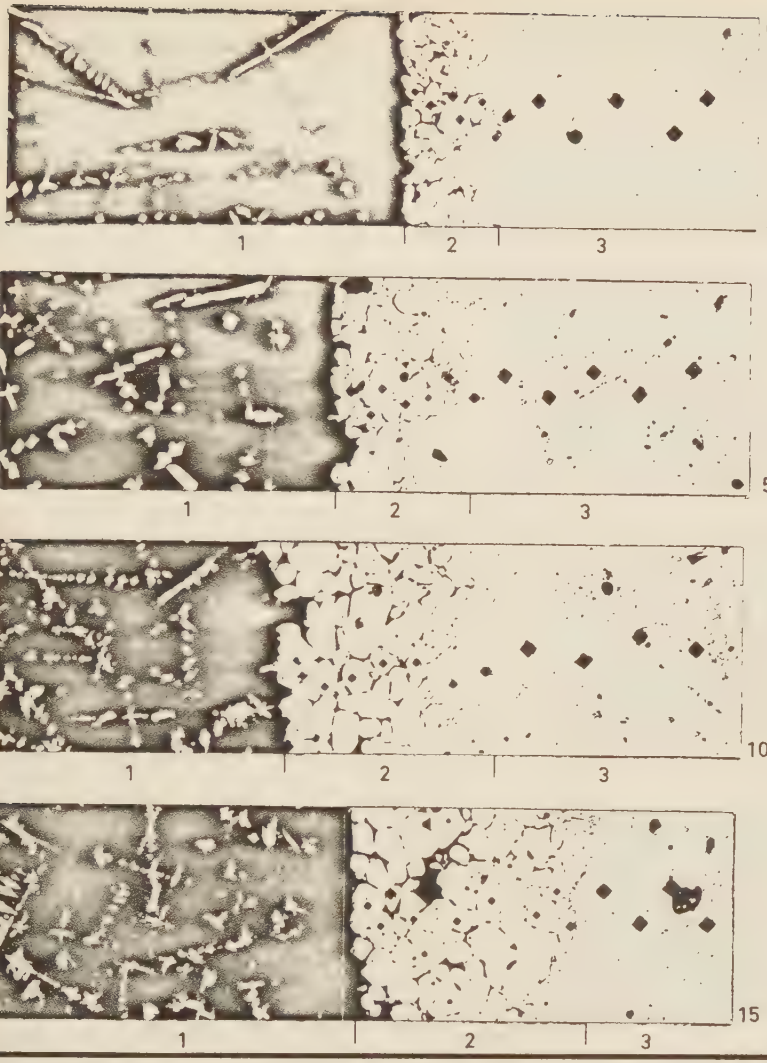
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot				Abkühlbehandlung d. Ag–Lotes v.d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			
2	Ag 25	Cu 41	Zn 34	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

1=Zinnüberzug m. aufgelösten Lotbestandteilen, 2=Übergangsschicht, 3=Silberlot

BILDTAFEL 12



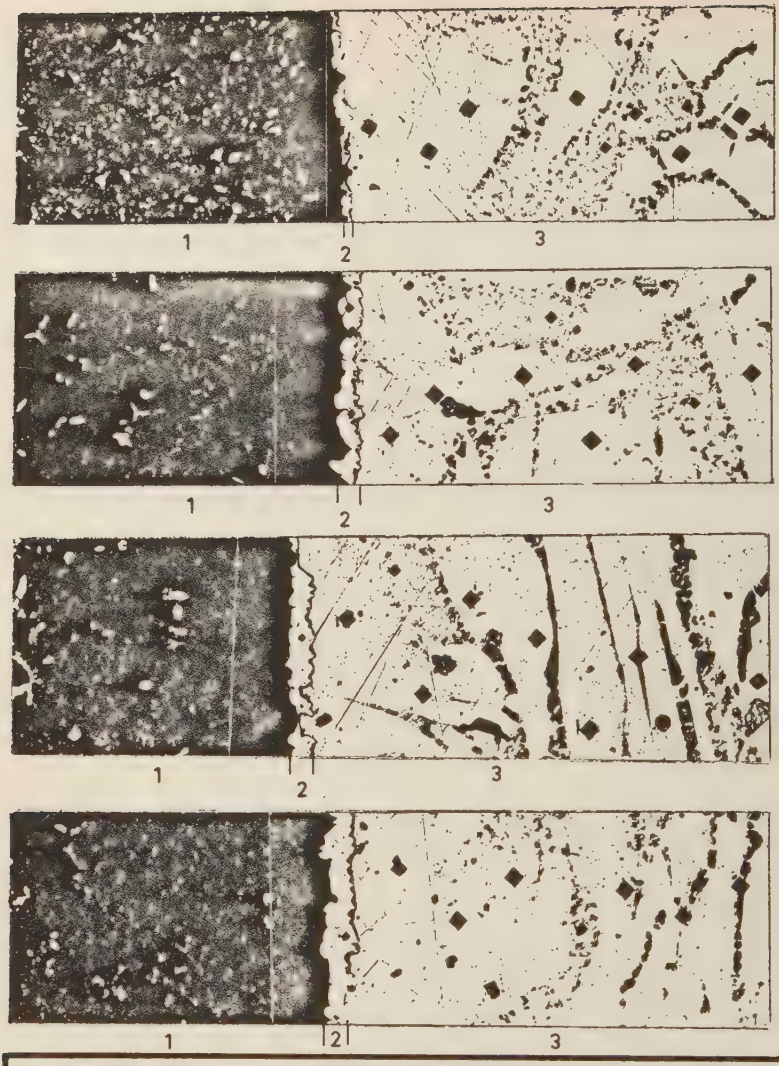
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot				Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v.d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			
2	Ag 25	Cu 41	Zn 34	L nach dem Schmelzen in der Luft abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Lotbestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot

BILDTAFEL 13



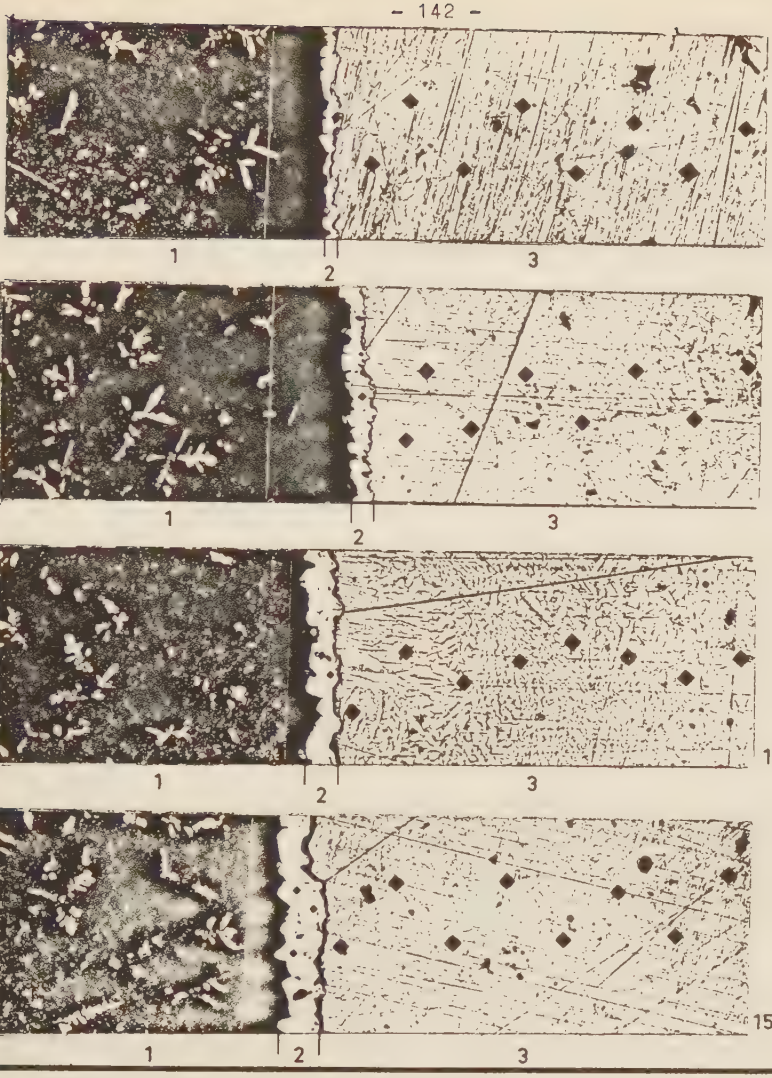
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot				Abkühlbehandlung d. Ag–Lotes v.d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			
3	Ag 5	Cu 55	Zn 40	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Lotbestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot

BILDTAFEL 14



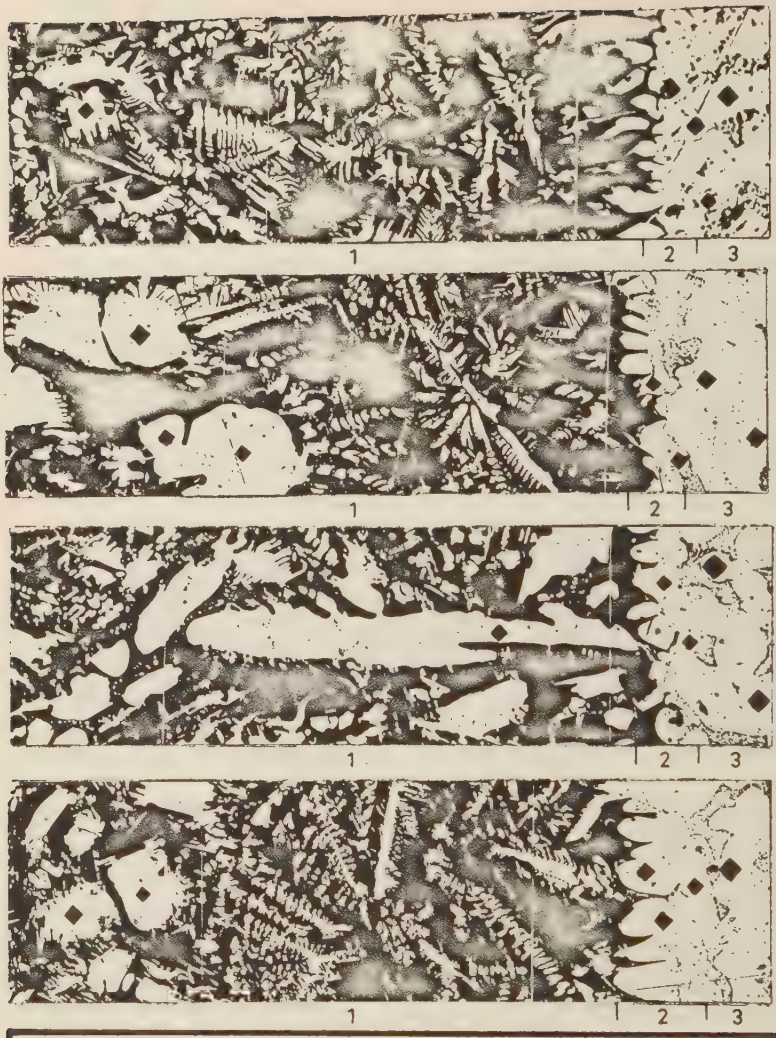
Diffusionsglühen zinnüberzogener Silberlote

Silberlot				Abkühlbehandlung d. Ag-Lotes v.d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)			
3	Ag 5	Cu 55	Zn 40	L nach dem Schmelzen in der Luft abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

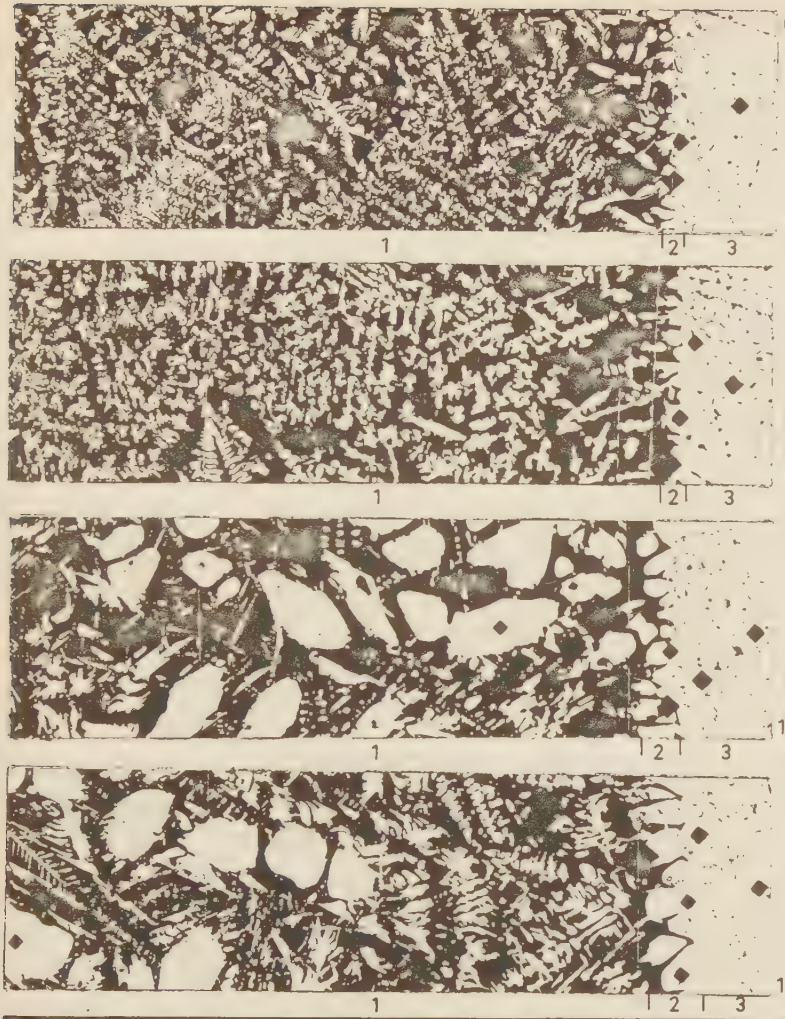
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Lotbestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Silberlot

BILDTAFEL 15



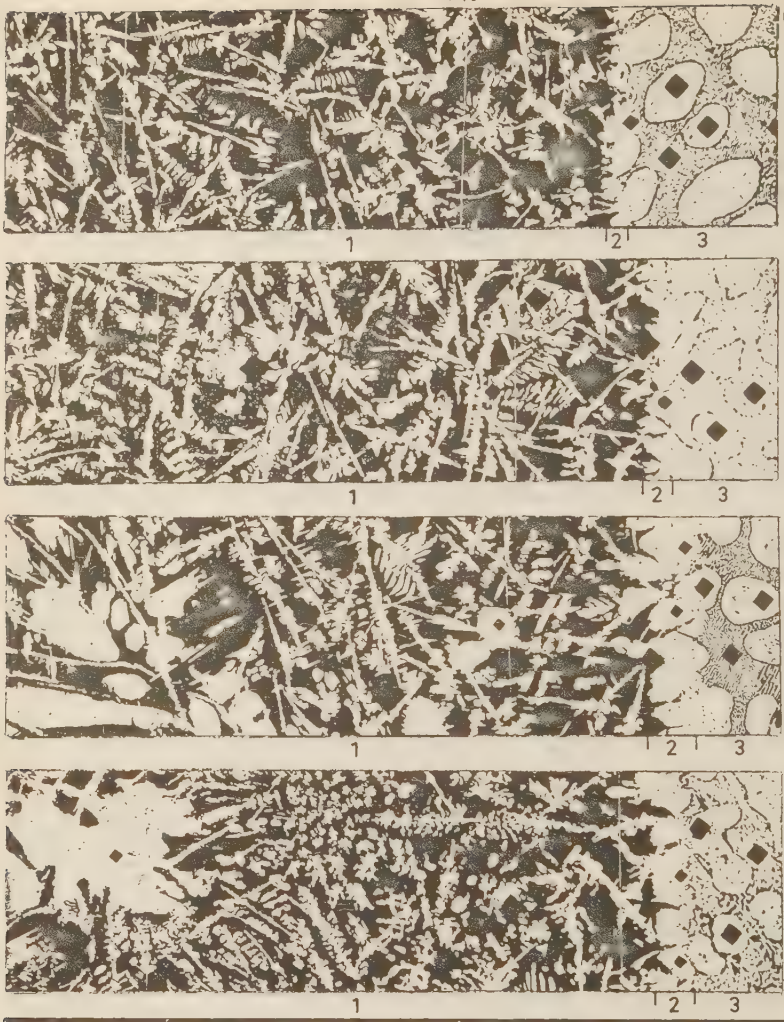
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.				
Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn	
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)			
4	Ag 86	Cu 14	0	nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt
Ätzung: Ferrinitratlösung		V = 200 : 1		Glühtemperatur = 200°C
1=Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2=Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.				

BILDTAFEL 16



Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.				
Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn	
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)			
4	Ag 86	Cu 14	L	nach dem Schmelzen i. d. Luft abgekühlt
Ätzung: Ferrinitratlösung		V = 200 : 1		Glühtemperatur = 200°C
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.				

BILDTAFEL 17



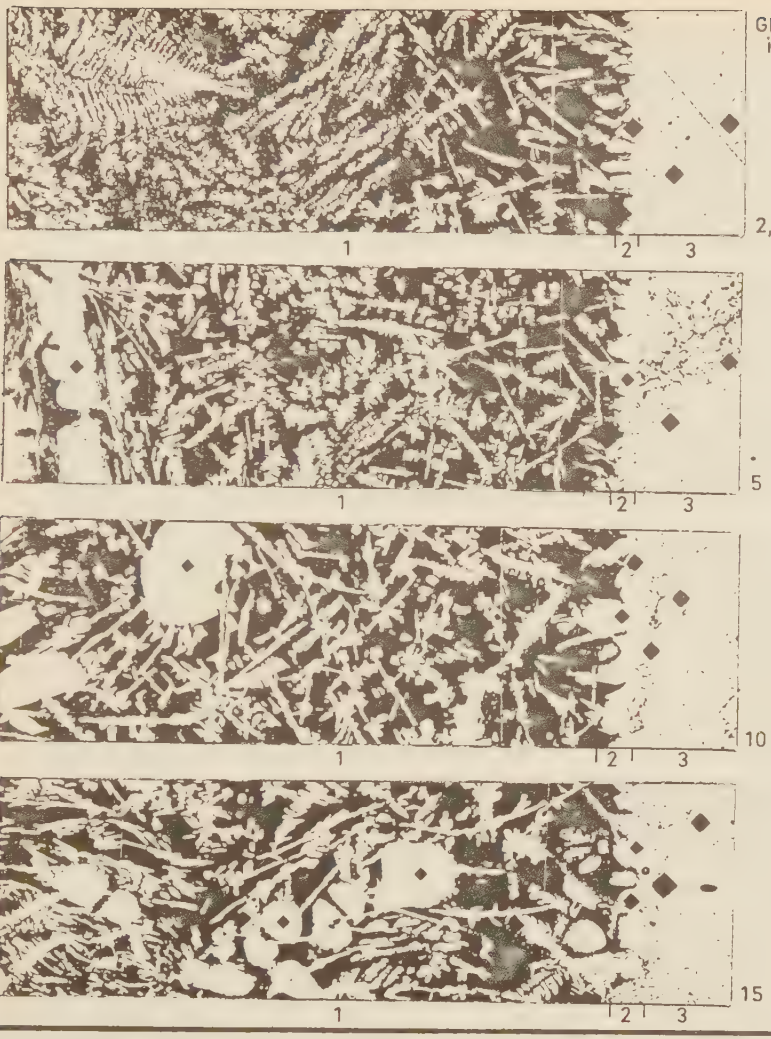
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.

Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v.d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew.%)		
5	Ag 79,5	Cu 20,5	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

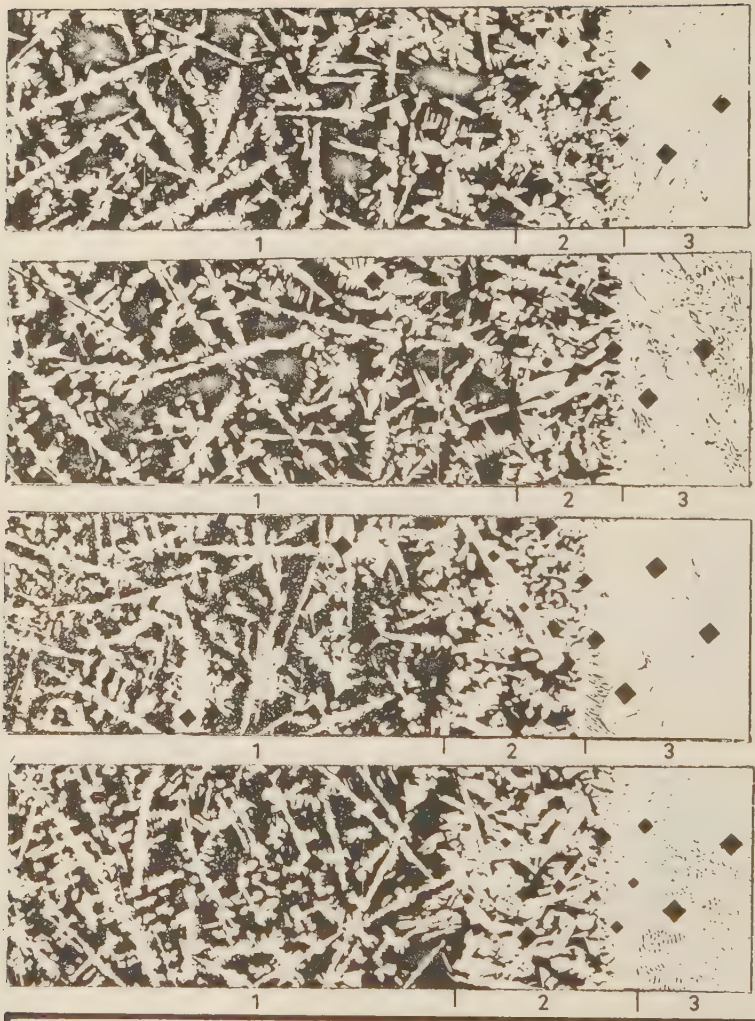
1=Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2=Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.

BILDTAFEL 18



Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.				
Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn	
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)			
5	Ag 79,5	Cu 20,5	L	nach dem Schmelzen i. d. Luft abgekühlt
Ätzung: Ferrinitratlösung		V = 200 : 1		Glühtemperatur = 200°C
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.				

BILDTAFEL 19



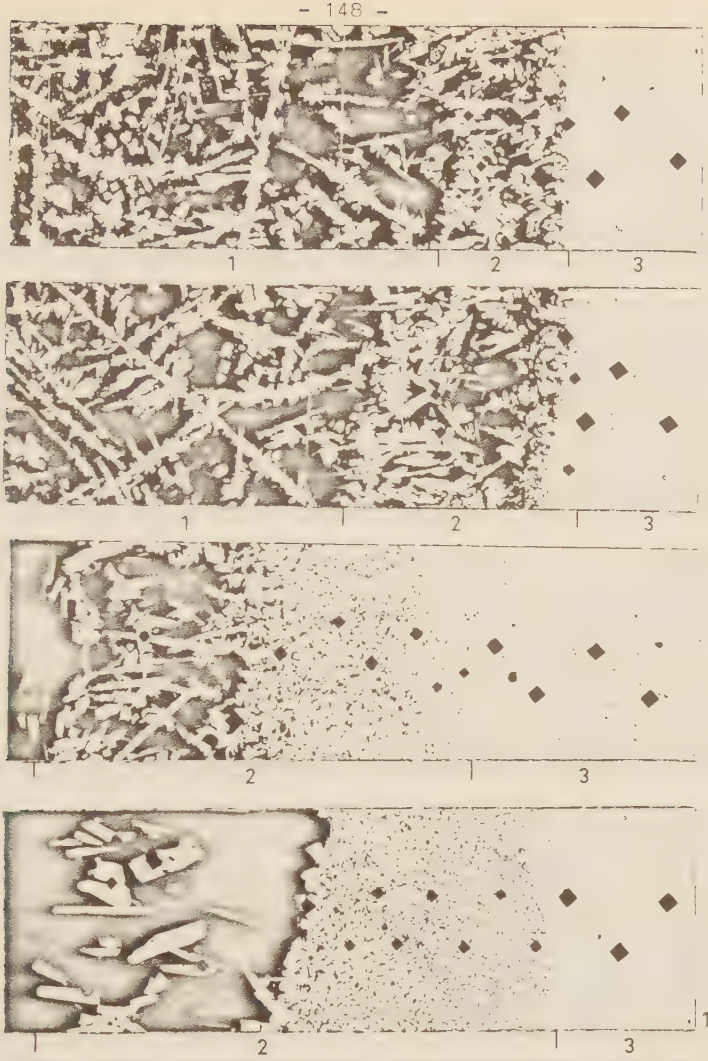
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.

Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)		
6	Ag 72	Cu 28	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

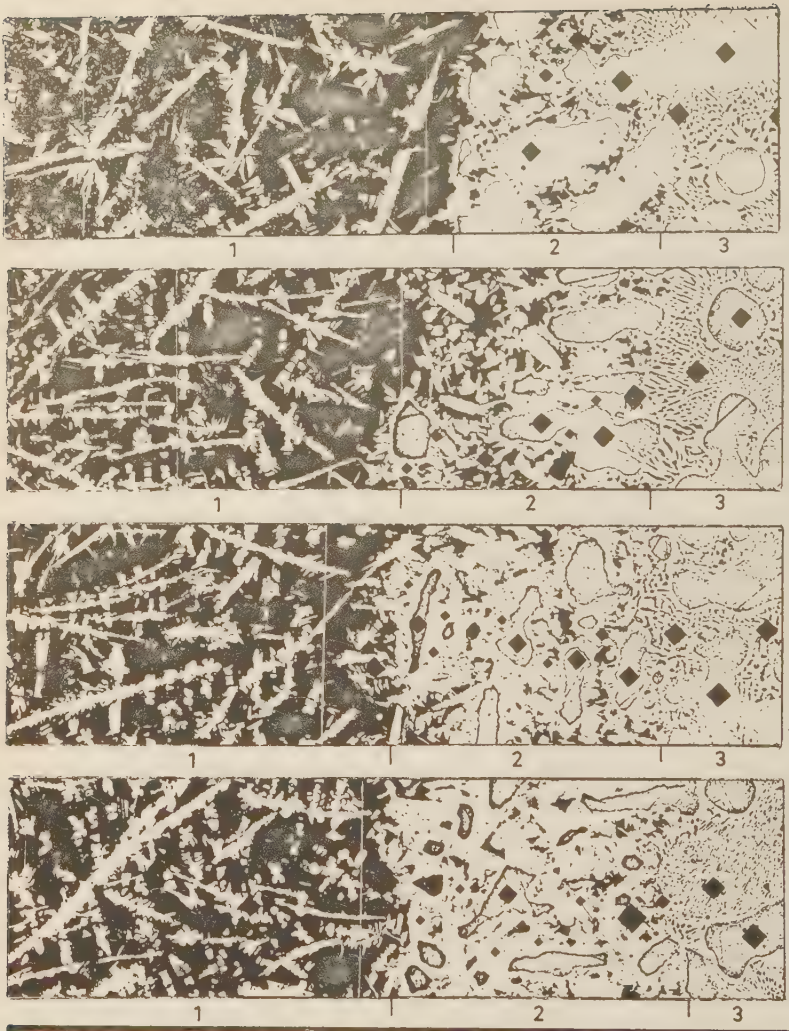
1=Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2=Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.

BILDTAFEL 20



Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.			
Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)		
6	Ag 72	Cu 28	L — nach dem Schmelzen i. d. Luft abgekühlt
Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1		Glühtemperatur = 200°C
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.			

BILDTAFEL 21



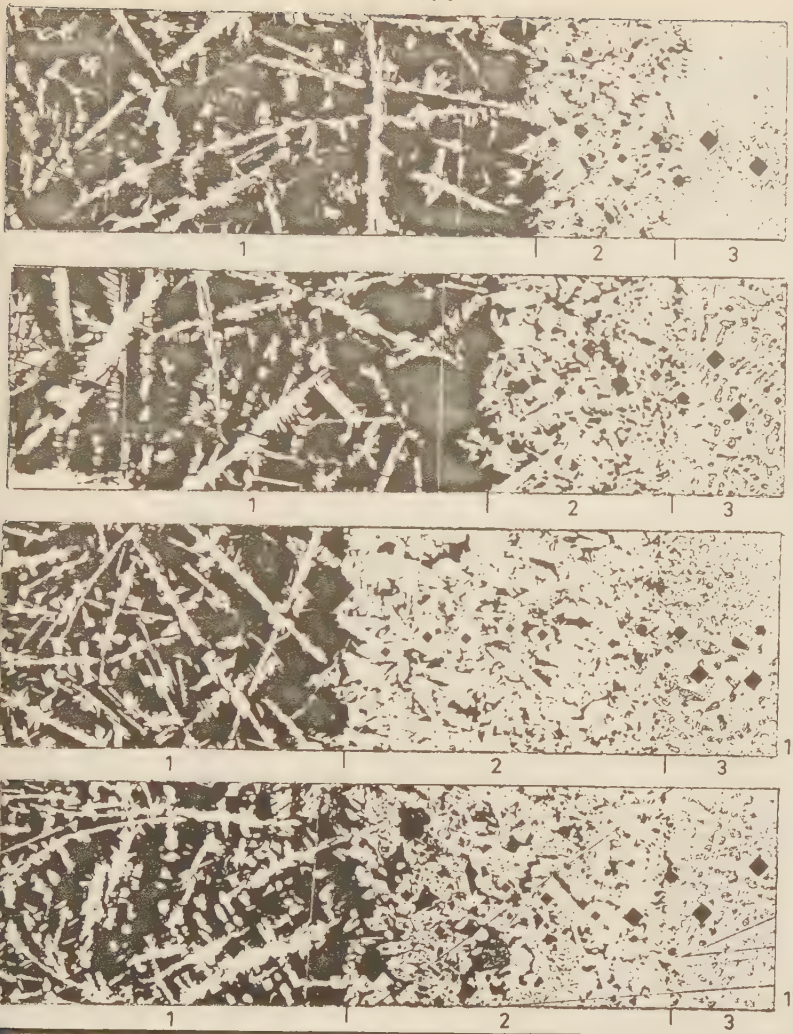
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.

Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)		
7	Ag 55	Cu 45	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.

BILDTAFEL 22



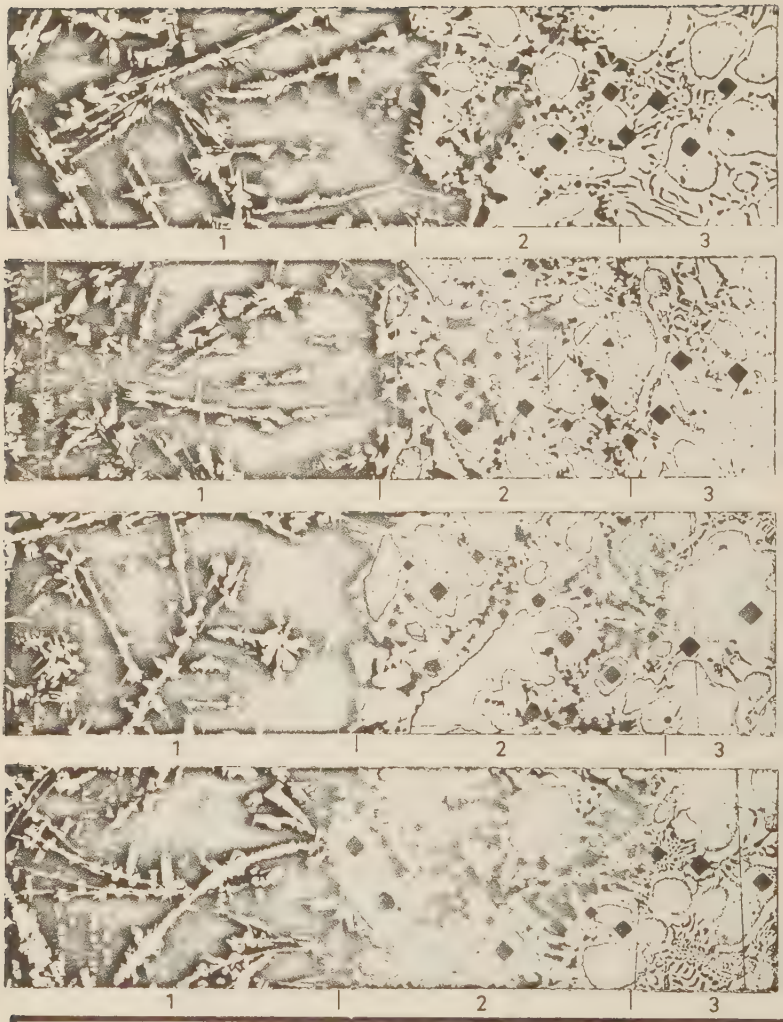
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.

Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)		
7	Ag 55	Cu 45	L — nach dem Schmelzen i. d. Luft abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.

BILDTAFEL 23



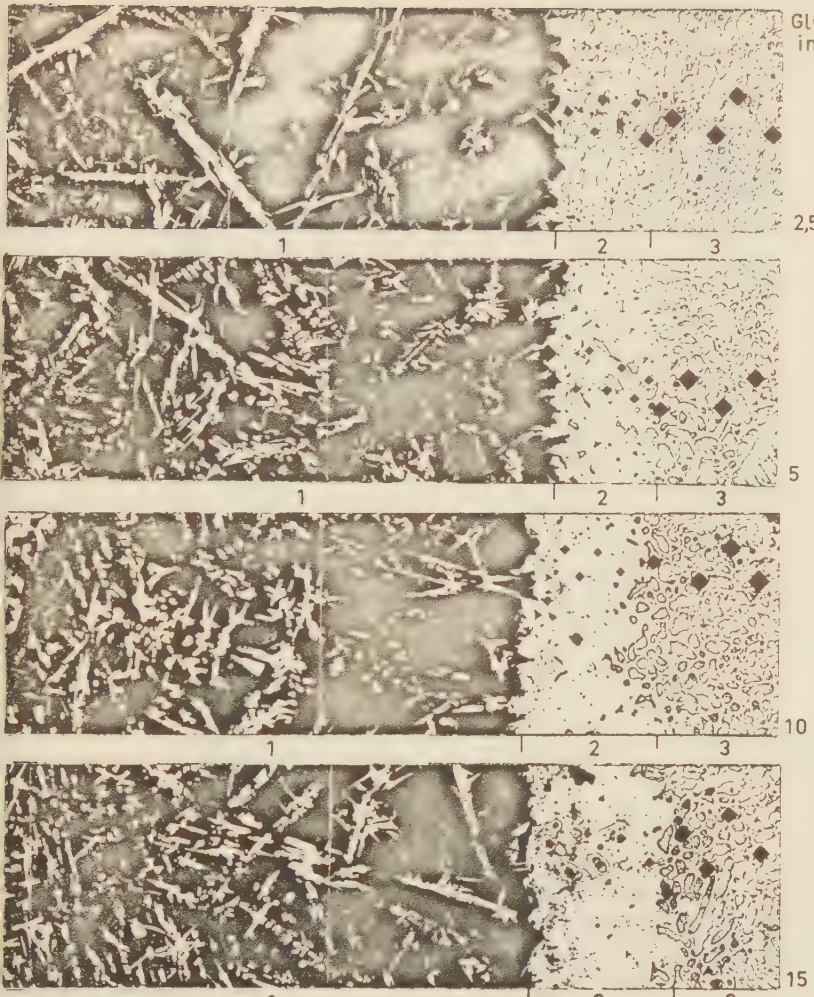
Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.

Ag–Cu–Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag–Cu–Leg. v. d. Überziehen m. Zinn
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)		
8	Ag 42	Cu 58	0 nach dem Schmelzen im Ofen abgekühlt

Ätzung: Ferrinitratlösung	V = 200 : 1	Glühtemperatur = 200°C

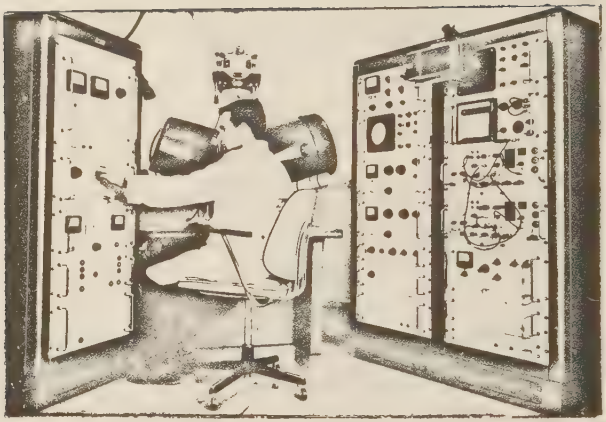
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.

BILDTAFEL 24

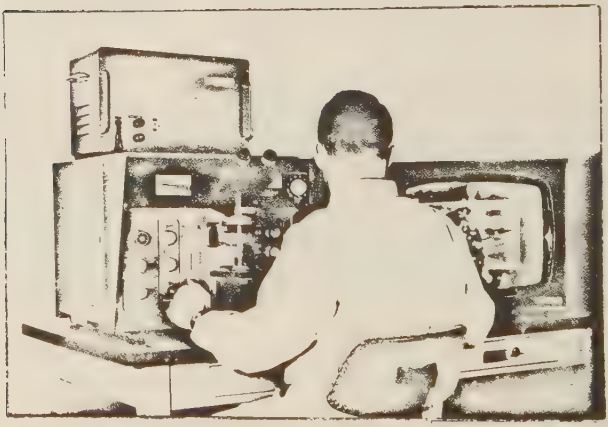


Diffusionsglühen zinnüberzogener Ag-Cu-Legg.				
Ag-Cu-Leg.			Abkühlbehandlung d. Ag-Cu-Leg. v. d. Überziehen m. Zinn	
Versuchsbez.	Zusammensetzung (Gew. %)			
8	Ag 42	Cu 58	L	nach dem Schmelzen i. d. Luft abgekühlt
Ätzung: Ferrinitratlösung		V = 200 : 1		Glühtemperatur = 200°C
1 = Zinnüberzug m. aufgelösten Leg.bestandteilen, 2 = Übergangsschicht, 3 = Ag-Cu-Leg.				

BILDTAFEL 25



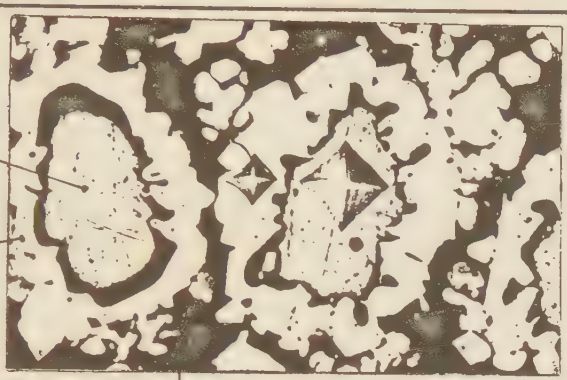
Elektronenstrahl – Mikroanalysator
(Modell Cameca)



Fernsehmikroskop "Quantimet„

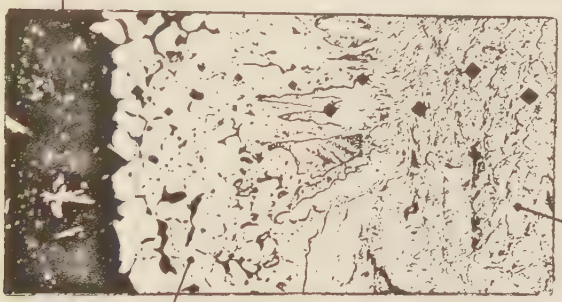
BILDTAFEL 26

Die Mechanismen zur Bildung der harten Übergangsschicht b. d. untersuchten Silberloten



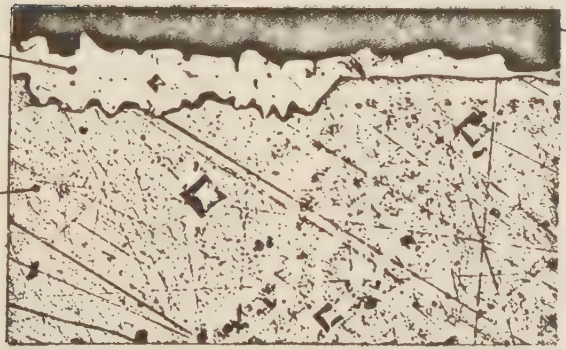
Sn / 1 (0) V = 1000 : 1

Zinn (schwarz)



Sn / 2 (0) V = 200 : 1

harte Übergangsschicht mit Kapillarwege (schwarz) zum Befördern des Zinns zum Lot



Sn / 3 (0) V = 500 : 1

BILDTAFEL 27

Silberlot (1)				
Gew.%	Primärkristall		Restmasse	
	helle Zone	dunkle Zone	Phase 1	Phase 2
Ag	4	3	45	51
Cu	60	49	3	1
Zn	38	47	4	5
Cd	—	—	34	36

Silberlot (2)		
Gew.%	Primärkristall (hell)	Restmasse
Ag	7	66
Cu	48	7
Zn	33	23

Silberlot (3)		
Gew.%	Primärkristall (hell)	Restmasse
Ag	3	6
Cu	62	51
Zn	40	48

(V = 200 : 1 für alle Gefügebilder)

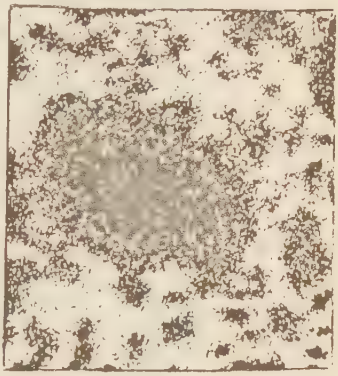
Gefügeuntersuchung der Silberlote mit dem Elektronenstrahl-Mikroanalysator

BILDTAFEL 28

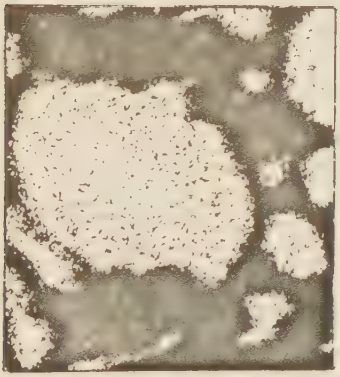
Elementenverteilung in der Übergangsschicht der diffusionsgeglühten Probe Sn/1(0)

Primärkristall des Lotes mit der gebildeten harten (Ag–Cu–Sn–Zn)–Phase am Rand

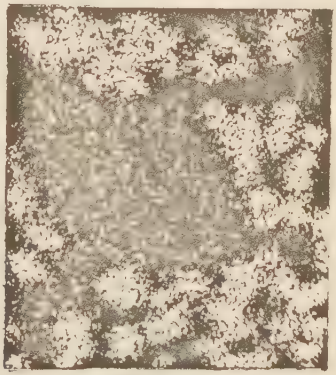
Mikrobild V~1000 : 1



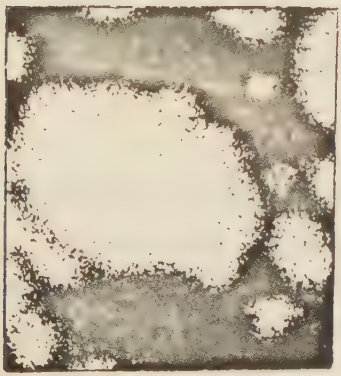
Sn $L\alpha_1$



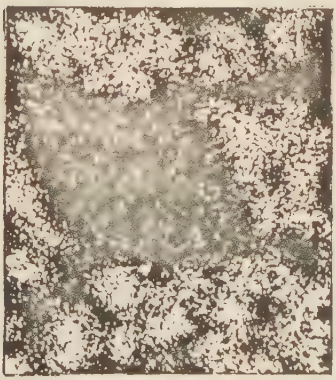
Cu $K\alpha_1$



Ag $L\alpha_1$

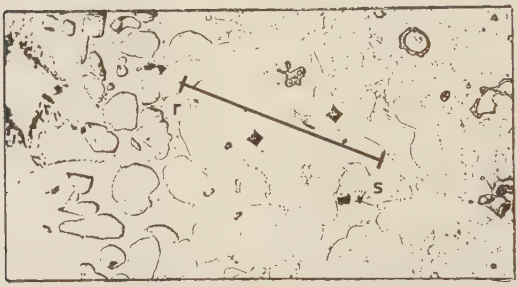


Zn $K\alpha_1$

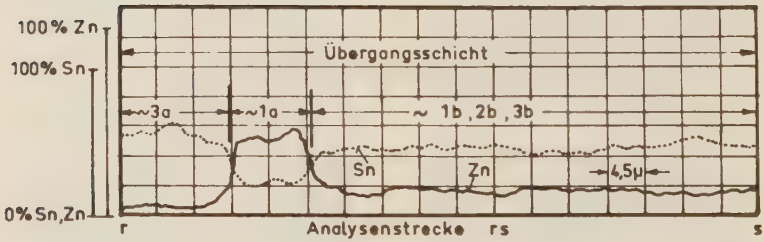


Cd $L\alpha_1$

BILDTAFEL 29

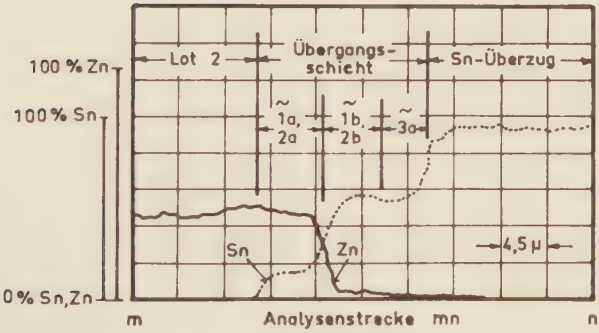


Ausschnitt abcd



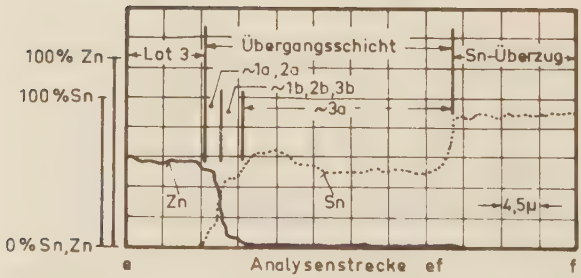
Elektronenstrahl-Linienanalyse i.d. Übergangsschicht d. zinnüberzogenen Lötverbindungen

BILDTAFEL 30



Elektronenstrahl-Linienanalyse i. d. Übergangsschicht d. zinnüberzogenen Lötverbindungen

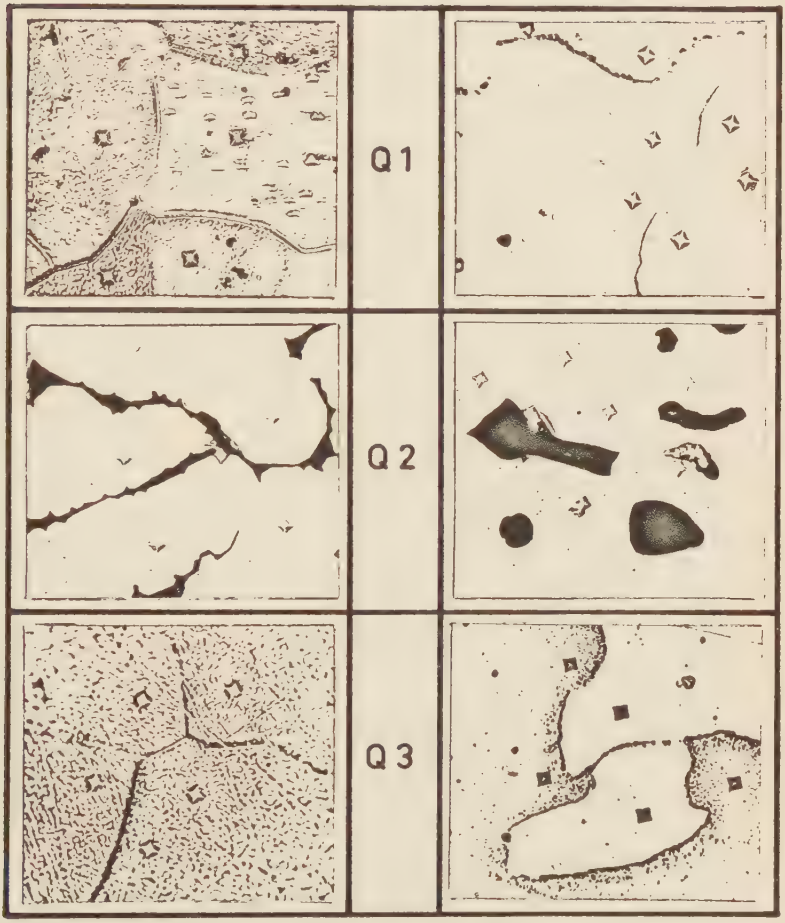
BILDTAFEL 31



Elektronenstrahl-Linienanalyse i. d. Übergangsschicht d. zinnüberzogenen Lötverbindungen

BILDTAFEL 32

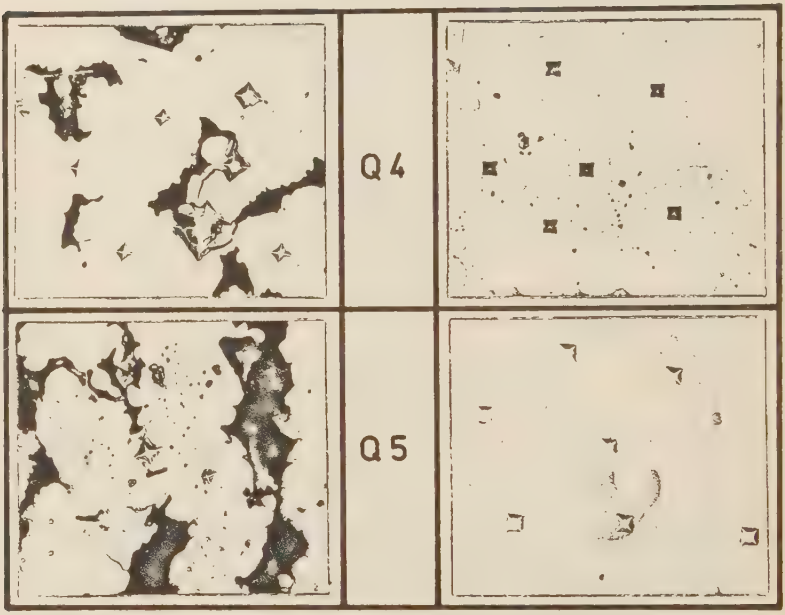
unbehandelter Zustand		homogenisierungsgeglüht bei 200°C für 300 h



Gefügebilder der nachgeschmolzenen quaternären Legierungen

V = 500 : 1	Ätzung: Ferrichlorid (Q1 und Q3 tiefgeätzt)

unbehandelter Zustand	homogenisierungsgeglüht bei 300 °C für 300 h



Gefügebilder der nachgeschmolzenen quaternären Legierungen

V = 500 : 1	Ätzung : Ferrichlorid

BILDTAFEL 34

L e b e n s l a u f

Am 25. Juli 1930 in Colombo/Ceylon geboren als ältester Sohn der Eheleute Mallikarachchige Don Semethies Wijetunge und Appolonia Gunawardena geb. Jayatilleke.

1934 - 1941 Besuch der Elementarschule und 1941 - 1950 Besuch der höheren Schule in Ceylon. 1947 Reifeprüfung am Prince of Wales College in Moratuwa/Ceylon.

1950 - 1953 Chemie-Ingenieur Studium am Ceylon Technical College. Kurzzeitige Beschäftigung als Laborassistent in den Elektrotechnischen- und Chemie-Ingenieur-Laboratorien des Ceylon Technical College.

1953 - 1954 Praktikant im Rahmen eines "Colombo-Plan"-Stipendiums für Pflanzenöl-Technologie in den Bhavnagar Chemical Works in Indien und in der British Ceylon Corporation in Ceylon.

1954 - 1956 Beschäftigung beim Aufbau der staatlichen Pflanzenöl-Fabrik (Ceylon Oils and Fats Corporation) in Ceylon.

1956 - 1958 Wissenschaftlicher Assistent im "Ceylon Institute of Scientific and Industrial Research" mit dem Entwerfen von Versuchsgeräten und der technologischen Materialprüfung betraut.

1958 - 1960 Praktikant im Rahmen eines Praktikanten-Stipendiums der Bundesrepublik Deutschland. Nach einem viermonatigen deutschen Sprachkursus am Goethe-Institut in Bad Aibling, ein einjähriges Betriebspraktikum bei der Maschinenfabrik Enzinger-Union-Werke in Worms. Absolvierung eines Abendlehrganges für Arbeitsstudium.

1960 - 1965 Studium der Werkstofftechnik an der Universität des Saarlandes als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes. 9 Monate Hüttentechnisches-Ferienpraktikum bei der Firma ARBED in Burbach.

Vorprüfung in Physik im Sommersemester 1962.
Anfertigung der Diplom-Arbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. J. Colbus. Hauptprüfung "Diplom-Ingenieur der Werkstofftechnik" im Wintersemester 1964/65.

Seit April 1965 Wissenschaftlicher Miarbeiter der Forschungsstelle für Löttechnik unter der Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. J. Colbus. Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter seiner Leitung.
Juli 1965 Abschlußprüfung des Schweißfachingenieur-Lehrganges.

1964 Eheschließung mit Iranganie Mildred geb. Senasekera.